高等学校教材

物理化学实验 第三版

Physical Chemistry Experiments

复旦大学等 编　　庄继华等 修订



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

物理化学实验 第三版 Physical Chemistry Experiments


ISBN 7-04-013791-7
9 787040 137910 >
定价 27.20 元

高等学校教材

物理化学实验

（第三版）

复旦大学等　编
庄继华等　修订

高等教育出版社

内容简介

本教材是在《物理化学实验》(第二版)的基础上进行修订的，基本保留原版特色，对原有实验予以筛选、精炼、调整。全书共分五部分：绪论、实验、仪器、技术和附录，含33个实验、14种仪器介绍和8种实验技术，编写精炼、重点突出。每个实验有"评注启示、提问思考"，可以提高学生的创新能力。书后附有各类物理化学实验参考数据。

本书可供高等学校化学专业物理化学实验课程教材，也可供相关专业参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/复旦大学等编. 庄继华等修订. —3版.
—北京：高等教育出版社，2004.6
ISBN 7-04-013791-7

Ⅰ.物… Ⅱ.①复…②庄… Ⅲ.物理化学-化学实验-高等学校-教材 Ⅳ.O64-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第106890号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社　　址	北京市西城区德外大街4号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网　　址	http://www.hep.edu.cn
总　　机	010-82028899		http://www.hep.com.cn
经　　销	新华书店北京发行所		
印　　刷	高等教育出版社印刷厂		
开　　本	787×1092　1/16	版　　次	1980年1月第1版
印　　张	25.75		2004年6月第3版
字　　数	630 000	印　　次	2004年6月第1次印刷
插　　页	1	定　　价	27.20元

序

复旦大学等编的《物理化学实验》教材(第三版)即将出版。本书第一版出版于1979年,当时正值高等教育恢复阶段,百废待兴,急需有合适教材供教学使用。由复旦大学负责,并有14所高校参加的编写人员群策群力,以只争朝夕的精神,在编辑的配合下很快完成了该教材的出版。由于该教材不仅包括了适应教学大纲要求的实验教学内容,还较系统地介绍了物理化学实验技术进展和有关仪器设备,而这些内容在当时图书资料非常缺乏的情况下是很珍贵的,因此,该教材不仅在教学过程中使师生们受益匪浅,而且还能对实际工作具有重要的参考作用。当年就有不少出国学习化学的青年人,携带此书出国深造;至今,在许多学有成就的中年化学科研人员的书架上还保存着这本《物理化学实验》教材,经常作参考之用。鉴于本书的特色和被广泛使用而产生的影响,本书于1987年获得国家教委优秀教材一等奖。

《物理化学实验》第一版使用10年后,高等教育正处于全面教学改革时期,根据10多年来教学实践和教改经验,又结合对国外实验教学的调研,经原国家教委理科化学教材编审委员会物理化学编审组研究决定,责成由复旦大学负责该教材的修订,具体要求是:既要保持第一版的优点和特色,注意学科发展动向和加强三基(基本原理、基本操作和基本技能)的教学要求,又要从实际出发调整实验内容和数量,着眼于训练和培养学生综合解决问题的能力,在此基础上进一步提高教材质量。根据以上要求,复旦大学化学系负责修订的教师付出了辛勤的劳动,历时三年,精雕细刻,在深入调研、分析的基础上结合国内实际情况对实验内容进行了必要和合理的增删;对实验技术部分也从单纯的介绍,改变成能与教学和科研实际相结合,从而使学生能对相应的技术发展和使用的概貌有比较深刻的了解。由于他们的努力,不仅圆满地完成了编审组的要求,而且使《物理化学实验》第二版教材继续得到广泛的使用。

《物理化学实验》第二版出版至今又过了10年,这10年正逢世纪交替,我国改革开放、国民经济快速发展的"黄金时期"。"科教兴国"国策的落实,10年来国家对高等教育的投入得到前所未有的加强,例如"211工程"、"985"项目的实施及世界银行贷款等使基础实验教学条件有了很大改善。近年来,复旦大学化学系在学校领导的大力支持下,在实验改革和实验内容绿色化方面做了大量工作,特别是物理化学实验教学方面,许多先进仪器的引入使得实验条件正逐步与国际著名的高等学校接轨,这就要求《物理化学实验》教材"与时俱进",进一步进行修订。复旦大学化学系领导非常重视该教材的进一步修订工作,负责修订的教师也十分认真负责,他们结合本实验室的实际情况和近10年教学改革的经验,删除了教材中少量长期未被使用的内容和比较陈旧的仪器及技术,新增加了6项自行设计、开发的新实验和新技术,所保留的实验内容也作了全面修改,并都改用了更新后的仪器和相应的技术。经历一年多的努力,第三版《物理化学实验》教材在新世纪之初,以崭新的面貌与读者见面了。

回顾该书的出版和几次修订的过程,从一个侧面反映出我国化学教学,特别是化学实验教学20多年来的变革和发展。更加值得欣慰的是,参加此次修订工作的绝大多数教师是近10年来毕业的年轻博士,他们几乎都是本教材的受益者,现正从事物理化学实验教学,且都已成为教学

科研的骨干。这充分说明一本好的教材对人才培养的重要意义。

此刻，能为本书第三版写序，感到十分的荣幸。在此祝贺《物理化学实验》（第三版）的出版，相信它一定会和前两版一样被广泛应用，发挥很好的教学作用。同时也祝贺物理化学实验教学后继有人，教育事业兴旺发达。

范康年

2003 年 2 月 15 日于复旦

第三版前言

由复旦大学主编、10多所高等院校共同编写的《物理化学实验》，自1979年出版以来，被各个高校广泛采用。1990年，受原国家教委理科化学教材编审委员会物理化学编审组的委托，复旦大学的蔡显鄂、项一非、刘衍光等教授对该书进行了修订，主要是对教材的总体布局进行了调整，增删了部分实验内容和相关的仪器技术。第二版教材出版至今，已经过去了10多年。这10多年是我国高等教育的快速发展时期，国家对于高等教育的投入力度大大增加。复旦大学和国内其他高校一样获得了前所未有的发展机遇，"211"工程、世界银行贷款、"985"等项目的实施，使基础教学实验的条件有了很大的改善，更新添置了许多仪器设备，有效地推动了物理化学实验教学内容的改革。与此同时，物理化学学科的发展也使得一些原本属于专门化实验或综合实验内容的高级技术和仪器成为基础物理化学实验的常规技术和设备。随着实验条件的改善，实验内容的绿色化也逐渐成为实验教学改革的重要内容。为了适应这些变化和发展，有必要对《物理化学实验》的教材进行修订。

这次修订以《物理化学实验》(第二版)为基础，保留了原教材分成绪论、实验、仪器、技术和附录五个部分的基本布局。全书包括33个实验、14种仪器介绍和8种实验技术。和第二版相比，在实验部分增加了"线性电位扫描法测定镍在硫酸溶液中的钝化行为"、"化学振荡反应"、"离子迁移数的测定"和"非牛顿型流体流变曲线的绘制"等新实验，仪器部分增加了"电化学测量分析仪"，技术部分增加了"温度的控制技术"，同时删除了"铅蓄电池及其电极充放电曲线的测定"等8个内容相对陈旧或可能产生较重环境污染的实验，删除了与这些实验相关的小型摄谱仪、阿贝比长仪等仪器介绍。将原实验"恒温水浴的组装及性能测试"中的原理部分归入"温度的控制技术"中，不再单独作为一个实验。原来属于《物理化学实验》的电子技术内容，根据复旦大学化学系实验教学改革的需要，移到了《综合化学实验》中。除了上述变动外，对保留实验的内容也全部进行了修改。修订的重点在于仪器的更新及其相应操作的改变。

此外，复旦大学化学系实验教学改革的总体思路和布局是，大学本科化学实验的教学体系以实验技术为主线进行构建，分为基础实验和综合实验两个阶段。基础实验阶段(中低年级)以各种化学实验技术和技能的分类训练为主，综合实验阶段则以化学实验和技能复合程度比较高的探究性综合实验为主要内容，着重培养学生灵活应用各类基本技术和技能解决化学问题的能力。根据上述思路，这次所修订教材的教学内容仍然主要集中在物理化学实验的基本原理和实验技术技能的训练方面，至于物理化学实验技术在化学各相关领域中的应用将在综合化学实验的教学内容中得到反映(这方面的工作正在进行中)。

由于主持第二版修订的蔡显鄂等教授均已退休，本次修订工作由庄继华负责，修订编写小组的成员有陆靖、戴维林、严曼明和王文宁。此外，张祥民教授参与了仪器十和技术第三章的修订；翁林红教授参与了实验三十二、仪器四和技术第七章的修订；朱万森副教授参与了绪论中实验测量误差的修订；孙尧俊副教授参与了实验九和实验二十二以及仪器十四的修订；乐英红博士参与了实验二十八的修订；金幼铭和傅伟康参加了部分实验论证工作。金幼铭还绘制了书中的部分

插图。复旦大学化学系领导和诸多教师对本书的修订给予了很大的关心和帮助。本书的修订得到教育部新世纪初教育改革工程项目资助。编写小组在此一并表示感谢!

北京大学的高盘良教授、杨华铨教授审阅了本书的初稿并提出了许多建设性的意见和建议。同时,高等教育出版社的岳延陆等同志对本书的修订给予了具体的指导和帮助,付出了大量的心血和劳动,编写小组对此表示深深的谢意。

限于我们的水平,尽管作了很大努力,疏漏之处依然难免。诚望兄弟院校的老师们和读者不吝赐教。

编写小组

2004 年 2 月

第一版前言

根据1977年8月"北戴河(理科)教材会议"关于教材编写的指导思想和1977年10月"武昌(理科)化学类教材大纲会议"制定的物理化学实验教材大纲，在总结建国29年来物理化学实验教学经验的基础上，结合我国目前教学设备供应的现状，并注意到国外物理化学实验教材的发展趋势，编写了这本《物理化学实验》试用教材。

本教材力求反映物理化学研究方法的概貌，按绪论、实验内容、实验技术和附录四个部分编写，分上、下两册出版。

实验内容部分，包括热力学、电化学、动力学、表面现象和胶体化学、物质结构等方面，共编写入53个实验。实验内容的取材尽可能反映近代科学研究和化工生产的新成就，对于某些传统的多数院校沿用至今的经典实验，考虑到它们在加深基本理论和概念上所起的作用，原则上仍选入本教材。

每一实验内容的编写，分为目的要求、原理、仪器和试剂、实验步骤、数据处理与结果、思考题以及参考资料等项目，既要对实验所需要的基本理论作一简要的介绍，又要详细叙述实验步骤和细节，使学生在阅读每一实验内容后，在教师的指导下能独立地进行实验。

本教材增加了实验技术部分，这是新的尝试。它既包含实验内容部分所涉及的仪器原理和操作方法，又力求对重要的物理化学实验技术作一概括性的介绍，例如量热计温、流动法技术、高真空技术、电位测量、电导的测量、电子技术、磁化学测量、光谱技术和X射线衍射技术等，共分成14章编写。在侧重叙述近代实验技术的同时，也兼顾到经典的基本操作。希望学生学习这一部分内容后能举一反三，开阔眼界，初步了解物理化学研究方法的全貌。

有关物理化学实验的学习要求、误差问题、安全防护、常用数据和资料的查阅方法等内容，分别编入本教材的绪论和第四部分附录中。

本教材的主要对象是综合性大学和高等师范院校化学系的学生，其他院校学生和从事化学实验的人员也可参考选用。考虑到我国物理化学实验教学设备的现状和大多院校物理化学实验都采取大循环制，所以在编写时注意到各个实验尽可能相对独立；又使教材所选编的实验总数超过了物理化学实验课程所规定的学时安排，以便各校在选取实验个数和安排先后次序等方面有一定的灵活性。各校在选取实验时，希望能兼顾到各方面实验内容和较重要的实验技术的训练，并在整个实验教学的过程中，建议各校阶段性地对学生进行若干次较系统的物理化学实验技术的讲授。

本教材由复旦大学、武汉大学、中国科技大学、厦门大学、四川大学、北京大学、吉林大学、南京大学、南开大学、兰州大学、中山大学、北京师范大学、上海师范大学和上海师范学院等14所学校共同编写①，并由复旦大学负责主编工作。1978年10月在厦门鼓浪屿召开的审稿会议对本教

---

① 各校分工编写的章节如下：武汉大学：实验二、十五、十六、十七、二十、二十一；实验技术第七、八章和实验附录一；中国科技大学：实验三十一、三十四、五十、五十三；实验技术第五章；厦门大学：实验二十三；四川大学：实验十一、十八；北京大学：实验附录二；吉林大学：实验技术第四章；南京大学：实验三十六、三十九；南开大学：实验十；兰州大学：实验七、十四；实验技术第[illegible]章；中山大学：实验九；北京师范大学：实验八、十[illegible]；上海师范大学(现华东师范大学)和上海师范学院(现上海师范大学)：实验十[illegible]；复旦大学：除上述各校分工编写的外，其余均由复旦大学编写(其中实验十九、四十八、五十二由物理[illegible]系放化教研组编写)

材进行了审核，会议责成复旦大学根据审稿会的意见，最后将本教材修改定稿。书中插图主要由复旦大学朱自刚同志绘制。

由于编写时间紧迫和编写人员水平有限，本教材必然存在不少缺点和错误，望读者提出宝贵意见，以便再版时修改。

复旦大学化学系物理化学教研室

1978 年 12 月

第二版前言

由全国14所高等院校共同编写，并由复旦大学主编的《物理化学实验》第一版，自1979年出版以来在高等学校广泛采用，在1987年国家教育委员会举办的全国优秀教材评选中获国家教委一等奖。该书是国内自编出版的第一本物理化学实验教材，它集各编写学校物理化学实验教学的经验，在选材和编排上自成特色，不仅解决了当时教材的有无问题，而且对交流和提高各校物理化学实验教学水平起了积极的作用。该书出版发行10多年来，物理化学实验内容及其测试方法有了很大的改进和提高。为了更好地适应当前物理化学实验的需要和发展，国家教委理科化学教材编审委员会物理化学编审组责成复旦大学对该书进行修订。

这次修订是以《物理化学实验》的1979年版为基础，总结了复旦大学10年来物理化学实验教学的经验和研究的成果，也借鉴了兄弟院校的经验，还参考了国外10余所大学物理化学实验教材的内容，历经数年修订而完成的。修订的指导思想是在保持原书特色的基础上，适当反映实验教学研究的新成果，更加注重基础，着眼于学生的基本训练和综合分析问题能力的提高；内容取舍上，既做“加法”又做“减法”。这次修订将1979年版的上、下两册合并成一册出版。

本书分绪论、实验、仪器、技术和附录五部分，比原版本多了仪器部分。原来有关物理化学实验的常用仪器是分插在实验和技术两部分中的，现在将常用仪器抽出单独成篇，其好处是使整个实验的叙述更突出“三基”(基本原理、基本操作和基本技能)的要求，使技术部分能更系统地阐述物理化学实验方法和技术，而不必对仪器作具体的介绍。仪器部分的撰写原则是从一类仪器的通性入手，叙述其设计原理、思路，然后以较多篇幅介绍某一型号的具体仪器，并说明其使用方法。本书仪器部分选择物理化学实验中常用的16种仪器作了介绍，其中气压计、钢瓶减压阀、贝克曼温度计、阿贝折光仪、复合真空计、电位差计、酸度计、温度程序控制器和气相色谱仪等作了详细的介绍，它们在实验中有较广泛的应用。其他如旋光仪、小型摄谱仪、阿贝比长仪、磁天平、核磁共振仪、小电容测定仪和X射线衍射仪等在有关实验中用到，也作了简要的介绍。

原书中的技术部分是学生涉足有关技术领域的入门材料。10年的教学实践表明，学生对实验技术部分的内容是颇为欢迎的，认为从中不仅能了解到物理化学研究方法的概貌，对后继毕业论文甚至今后的科学研究，都是很有参考价值的资料。修订时注意介绍各种技术的概况，将实验中用到的技术内容贯穿起来，还要考虑反映近年来实用技术的发展，收集有代表意义的新成果。原书技术部分有14章，这次修订后缩为8章，减少将近一半，这是因为本书新增了仪器部分，将原书中的第一、第十、第十一和第十四章的有关内容放到仪器部分叙述，而原书第十三章暗室技术在“仪器分析”前继课中已有介绍，这里删去。至于原书第二章和第三章关于温度的测量和控制，这次修订作了较大的变动，恒温水浴控温扩展为一个实验，程序升温控制在仪器部分叙述，一般控温在电子技术内介绍，光学高温计因使用较少而删去，相变点恒温融合到温标、温度标定中叙述，再新增较大篇幅系统地讨论焓的测定，热分析方法及热容的测定，将这些内容重新编写构成了“热化学测量技术”一章。试图将这一章与物理化学课中的热化学部分相呼应，重点介绍实验技术，同时又把燃烧热、相图、差热分析等几个实验串联起来，期望学生通过实验的训练和本章

的学习，能得到理性的提高。原书第七、第八章的内容，经过取舍编入本书第二章“电化学测量技术”，其中电位差计和酸度计归并在仪器部分，电动机内容舍弃，而从实验方法技术角度对电化学测量作了较系统的叙述，这样就将电化学方面的6个实验通过“电化学测量技术”一章连贯起来，使学生能融会贯通，了解其中的脉络。原书流动法技术、气相色谱技术、真空技术、电子技术和X射线衍射技术，这次修订时基本保留，但有的内容作了较大的修改，并增加技术新成果的介绍，如电子技术，这次修订时加了“物理化学实验中的”定语，因为与物理化学实验仪器紧密结合的电子技术更为实用，其核心是测量和控制、变换和放大，结合传感器、测量电路、放大电路、直流电源和PID温度调控等章节的叙述，将物理化学实验中的电子技术作了简要的介绍，这些内容对学生今后的工作是极为有用的。此外，还新增加了“胶体化学实验技术”一章，为学生提供一个从实验角度系统考察胶体的机会，了解表面与界面、溶胶的制备与性质、乳状液与凝胶等实验技术，以及这些技术在生物、化工、石油等方面的应用，反过来促使化学家重新认识胶体及表面的作用。

实验部分仍然是全书的主要内容，这次修订时作了较大的增删。原版53个实验中，有的内容更适合于物理化学专业实验或研究生实验，有的则过于简单，已下移到一年级的普通化学实验中，修订时予以删去。新增的实验，如临界胶束浓度测定、米氏常数的测定、弛豫法测定反应速率常数、核磁共振法测定反应速率常数和平衡常数、晶体碘的标准熵和升华热、异核双原子分子的振动－转动光谱、计算机模拟基元反应和红外激光诱导SF_6光解反应等，反映了基础物理化学实验的新进展。为了加强对学生的基本训练，修订版重新编入了恒温水浴的组装及其性能测试、分解反应平衡常数的测定和化学电池温度系数的测定等传统的实验。总之，修订后的实验个数虽然比原书少了约四分之一，但从本科三年级学生基础物理化学实验训练来看，反而得到了加强。

这次修订的另一个特点是集实验教材与指导书于一体。每个实验新增一节“评注启示”，其内容包括实验选择的依据、实验的理论和应用价值、教学安排、教学中的重点和难点、实验的扩展和思考等。部分实验加注“注意点”。测量结果大多附有“文献值”。非定型仪器尽可能标明参考规格型号。各个实验还介绍一些有用的工具书和原始参考文献。这样编写，可以适应不同水平学生的需要，引导学生积极思考，有利于培养学生的实验技能，提高其对实验的兴趣；此外也将有利于新任课教师或承担教学实习任务的研究生做好备课工作。

全书的绪论和附录两部分基本保持原有风格，所不同的是将实验安全防护从附录移至绪论。曾计划将复旦大学和吉林大学合编的《中级物理化学实验》附录Ⅱ“物理化学实验常用程序简介”作为本书绪论一个内容，并在附录部分增加理科化学教材编审委员会审订的综合大学化学专业《物理化学实验教学大纲》，后考虑到篇幅，将其省略。另外，在附录部分增加“基础物理化学实验室设备和药品一览表”，有利于教学准备和实验室建设。由于实验教学资料的积累，此次修订时对绪论和附录的大部分内容都进行了充实或重写。书中采用术语尽可能与化学名词审定委员会编制的《化学名词》中的规定一致，物理量的符号和单位，来自国家标准局发布的《中华人民共和国国家标准》。

复旦大学负责原书统稿和定稿的是费伦、项一非和蔡显鄂三位同志。这次修订费伦教授因另有任务未能参加具体工作，但仍对本书非常关心。本版由蔡显鄂、项一非和刘衍光负责修订编写。参加修订编写工作的还有冯安春、孔德俊、刘全、潘海水、金贤德、朱自刚、秦金妹、严曼明、陆靖、李民、陈卫和万国江。傅伟康和金幼铭参加了部分工作。书中插图由金幼铭绘制

朱京教授、邓景发教授和江逢霖教授曾审阅了本书部分初稿，并提出了宝贵的指导性意见

高教出版社蒋栋成教授对本书的修订给予具体的指导，责任编辑为本书的出版进行了大量细致的工作。编者愿借此机会，对他们深致谢意。

参加本书初稿审稿工作的有：屈松生教授（武汉大学），傅献彩教授（南京大学）、韩德刚教授（北京大学），印永嘉教授（山东大学），李树家教授（吉林大学），俞鼎琼副教授（厦门大学），刘芸祺副教授（北京大学），唐寅轩副教授（杭州大学）。编者对他们提出的宝贵意见和给予的热情鼓励表示衷心的感谢。

本书修订过程中，得到了复旦大学科教仪器厂、武汉大学科教仪器厂、南通二甲化工厂的支持，在此一并致谢。

本书修订时编者虽作了很大努力，但限于水平，难免有错误和疏漏之处，敬请读者批评指正，以便再版时得以更正。

编者

1991年2月

目　录

第一部分　绪　　论

一、物理化学实验的目的要求

实验在化学教育中有举足轻重的地位。化学教育不仅要传授学生以化学基本原理，而且需要培养学生掌握基本化学实验技能，学会通过实验现象的观察和测量、实验数据的综合和分析，透过化学现象，深入理解化学反应的本质和规律。"科学靠两条腿走路，一是理论，一是实验。有时一条腿走在前面，有时另一条腿走在前面。但只有使用两条腿，才能前进。在实验过程中寻找新的关系，上升为理论，然后再在实践中加以检验。"(Millikan R A)。实验和理论的这种辩证关系，不断推动着化学科学的发展。

与无机化学实验(或普通化学实验)、分析化学实验、有机化学实验一样，物理化学实验也是综合性大学化学专业的一门独立基础实验课程，其主要目的是使学生初步了解物理化学的实验研究思路，掌握物理化学的基本实验技术和技能，学会一些重要物理化学性能的测定方法，体验物理化学实验的完整过程——现象的观察和记录、条件的判断和选择、数据的测量和处理、结果的分析和归纳等，加深对物理化学基本理论的理解，增强应用物理化学实验技能解决实际问题的能力。

作为本科阶段的一门基础实验课程，物理化学实验在培养学生踏实求真的科学态度、严谨细致的实验作风、熟练正确的实验技能、灵活创新的分析和解决问题的能力等方面，既和无机化学、分析化学、有机化学等实验课程具有相同的要求，又有自身的不同特点。物理化学实验大都涉及比较复杂的物理测量仪器，每种测量技术往往都是建立在一套完整的化学原理或理论的基础上。因此，理论和实验的结合在物理化学实验教学过程中显得特别突出。如何更好地利用和发挥这一特点，使学生获得更大的收益，是我们一直在探索的问题。

物理化学实验课程由下列三个教学环节组成：

1. 完成16～18个实验。这些实验分别包含了热力学、电化学、动力学、表面与胶体、物质结构等方面的基本原理、重要实验方法和技术。通过实验的具体操作，使学生在物理化学实验技能上得到全面的基础训练，并巩固对相应化学原理的认识。

2. 对物理化学实验方法和实验技术进行较系统的讲授。讲授内容既包括本实验课程的学习方法、安全防护、数据处理、文献查阅、报告书写和实验设计思想等实验基本要求，同时较系统地介绍物理化学的基本实验方法和实验技术，如温度的测量和控制、真空技术、流动法技术等等。这些内容既可以穿插在实验教学中进行，也可通过安排系列讲座完成。

3. 进行两次物理化学实验阶段性考核，第一学期末考核采用笔试形式，第二学期修完本课程后再安排一次考核，考核形式可以是口试、笔试或单元操作考试。

上述三个环节中，实验的操作训练是核心。讲解和考核都将围绕着实验操作展开。因此，在

进行每一个具体实验时，要求做到下列几点：

(1) 实验前学生应事先认真仔细阅读实验内容，了解实验的目的要求，并写出预习报告，包括实验的扼要原理和实验技术，实验操作的次序和注意点，数据记录的格式，以及预习中产生的疑难问题等。指导教师应检查学生的预习报告，进行必要的提问，并解答疑难问题。学生达到预习要求后才能进行实验。

(2) 学生进实验室后应检查测量仪器和试剂是否符合实验要求，并作好实验的各种准备工作，记录当时的实验条件。实验过程中，要求学生仔细观察实验现象，详细记录原始数据，严格控制实验条件。整个实验过程中保持严谨求实的科学态度、团结互助的合作精神，积极主动地探求科学规律。

(3) 实验完成后学生必须将原始记录交教员签名，然后正确处理数据，写出实验报告。实验报告应包括：实验的目的要求、简明原理、实验仪器和实验条件、具体操作方法、数据处理、结果讨论及参考资料等。其中结果讨论是实验报告的重要部分，教员应引导学生通过这一部分反映出学生通过实验所获得的心得体会，以及对于实验结果和实验现象的分析、归纳和解释，鼓励学生进一步深入进行该实验的设想。

教员对每一个实验，应根据实验所用的仪器、试剂及具体操作条件，提出实验结果数据的要求范围，学生如达不到此要求，则该实验必须重做。

物理化学实验教学应向学生进行理论和实验辩证关系的教育，注重学生实验过程中的技能训练和实验后的数据处理训练，使他们养成既重视理论又重视实验的科学作风，为下一阶段进入综合化学实验课程学习奠定基础。

二、物理化学实验的安全防护

物理化学实验的安全防护，是一个关系到培养良好的实验素质，保证实验顺利进行、确保实验者和国家财产安全的重要问题。物理化学实验室里经常遇到高温、低温的实验条件，使用高气压(各种高压气瓶)、低气压(各种真空系统)、高电压、高频和带有辐射线(X 射线、激光、γ 射线等)的仪器，而且许多精密的自动化设备日益普遍使用，因此需要实验者具备必要的安全防护知识，懂得应采取的预防措施，以及一旦事故发生后应及时采取的处理方法。

化学是一门实验科学，在先行的化学实验课中已就化学药品使用和实验室用电等安全防护事宜，反复作了介绍，在此主要结合物理化学实验的特点，着重介绍使用受压容器和辐射源的安全防护，同时对实验者的人身安全防护作必要的补充。

Ⅰ. 使用受压容器的安全防护

物理化学实验室中受压容器主要指高压储气瓶、真空系统、供气流稳压用的玻璃容器，以及盛放液氮的保温瓶等。

1. 高压储气瓶的安全防护

高压储气瓶是由无缝碳素钢或合金钢制成，按其所存储的气体及工作压力分类，如表Ⅰ-2-1所示。

表Ⅰ-2-1 标准储气瓶型号分类表

气瓶型号	用途	工作压力	试验压力/kg·cm^{-2}	
		kg·cm^{-2}	水压试验	气压试验
150	氢、氧、氮、氩、氦、甲烷、压缩空气	150	225	150
125	二氧化碳及纯净水煤气等	125	190	125
30	氨、氯、光气等	30	60	30
6	二氧化硫	6	12	6

我国劳动部1966年颁布了气瓶安全监察规程,规定了各类气瓶的色标(参见表Ⅰ-2-2),每个气瓶必须在其肩部刻上制造厂和检验单位的钢印标记。

为了安全使用,各类气瓶应定期送检验单位进行技术检查,一般气瓶至少三年检验一次,充装腐蚀性气体的储气瓶至少每两年检验一次。不合格者应降级使用或予以报废。

表Ⅰ-2-2 常用储气瓶的色标

气瓶名称	外表面颜色	字样	字样颜色	横条颜色
氧气瓶	天蓝	氧	黑	
氢气瓶	深绿	氢	红	红
氮气瓶	黑	氮	黄	棕
纯氩气瓶	灰	纯氩	绿	
氦气瓶	棕	氦	白	
压缩空气瓶	黑	压缩空气	白	
氨气瓶	黄	氨	蓝	
二氧化碳气瓶	黑	二氧化碳	黄	
氯气瓶	草绿	氯	白	白
乙炔瓶	白	乙炔	红	

使用储气瓶必须按正确的操作规程进行,以下简述有关注意事项。

气瓶放置要求:气瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源(如夏日应避免日晒,冬天与暖气片隔开,平时不要靠近炉火等)的地方,并将气瓶固定在稳固的支架、实验桌或墙壁上,防止受外来撞击和意外跌倒。易燃气体气瓶(如氢气瓶等)的放置房间,原则上不应有明火或电火花产生,确实难以做到时应该采取必要的防护措施。

使用时安装减压器(阀):气瓶使用时要通过减压器使气体压力降至实验所需范围。安装减压器前应确定其连接尺寸规格是否与气瓶接头相符,接头处需用专用垫圈。一般可燃性气体气瓶接头的螺纹是反向的左牙纹,不燃性或助燃性气体气瓶接头的螺纹是正向的右牙纹。有些气瓶需使用专用减压器(如氨气瓶),各种减压器一般不得混用。减压器都装有安全阀,它是保护减压器安全使用的装置,也是减压器出现故障的信号装置。减压器的安全阀应调节到接受气体的系统或容器的最大工作压力。

气瓶操作要点:气瓶需要搬运或移动时,应拆除减压器,旋上瓶帽,并使用专门的搬移车。启开或关闭气瓶时,实验者应站在减压阀接管的侧面,不许将头和身体对准阀门出口。气瓶启开使用时,应首先检查接头连接处和管道是否漏气,确认无误后方可继续使用。使用可燃性气瓶时,更要防止漏气或将用过的气体排放在室内,并保持实验室通风良好。使用氧气瓶时,严禁气瓶接触油脂,实验者的手、衣服和工具上也不得沾有油脂,因为高压氧气与油脂相遇会引起燃烧。氧气瓶使用时发现漏气,不得用麻、棉等物去堵漏,以防发生燃烧事故。使用氢气瓶,导管处应加防止回火装置。气瓶内气体不应全部用尽,应留有不少于 1 kg·cm^{-2}的压力气体,并在气瓶上标有已用完的记号。

2. 受压玻璃仪器的安全防护

物理化学实验室的受压玻璃仪器包括供高压或真空试验用的玻璃仪器,装载水银的容器、压力计,以及各种保温容器等。使用这类仪器时必须注意:

(1) 受压玻璃仪器的器壁应足够坚固,不能用薄壁材料或平底烧瓶之类的器皿。

(2) 供气流稳压用的玻璃稳压瓶,其外壳应裹有布套或细网套。

(3) 物理化学实验中常用液氮作为获得低温的手段,在将液氮注入真空容器时,要注意真空容器可能发生破裂,不要把脸靠近容器的正上方。

(4) 装载水银的 U 形压力计或容器,要防止使用时玻璃容器破裂,造成水银散溅到桌上或地上,因此装载水银的玻璃容器下部应放置搪瓷盘或适当的容器。使用 U 形水银压力计时,应防止系统压力变动过于剧烈而使压力计的水银散溅到系统内外。

(5) 使用真空玻璃系统时,要注意任何一个活塞的开、闭均会影响系统的其他部分,因此操作时应特别小心,防止在系统内形成高温爆鸣气混合物或让爆鸣气混合物进入高温区。在开启或关闭活塞时,应两手操作,一手握活塞套,另一只手缓缓旋转内塞,务使玻璃系统各部分不产生力矩,以免扭裂。在用真空系统进行低温吸附实验时,当吸附剂吸附大量吸附质气体后,不能先将装有液氮的保温瓶从盛放吸附剂的样品管处移去,而应先启动机械泵对系统进行抽空,然后移去保温瓶。因为一旦先移去低温的保温瓶,又不及时对系统抽空,则被吸附的吸附质气体,由于吸附剂温度的升高,会大量脱附出来,导致系统压力过大,使 U 形压力计中的水银冲出或引起封闭玻璃系统爆裂。

Ⅱ. 使用辐射源的安全防护

物理化学实验室的辐射源,主要指产生 X 射线、γ 射线、中子流、带电粒子束的电离辐射和产生频率为 10～100 000 MHz 的电磁波辐射。电离辐射和电磁波辐射作用于人体时,都会造成人体组织的损伤,引起一系列复杂的组织机能的变化,因此必须重视使用辐射源的安全防护。

1. 电离辐射的安全防护

电离辐射的最大容许剂量,我国目前规定从事放射性工作的专业人员,每日不得超过 0.05 R (伦琴)①,非放射性工作人员每日不得超过 0.005 R。

同位素源放射的 γ 射线较 X 射线波长短、能量大,但 γ 射线和 X 射线对机体的作用是相似的,所以防护措施也是一致的,主要采用屏蔽防护、缩短使用时间和远离辐射源等措施。前者是

① 根据 GB3102.10—93 电离辐射的照射量 SI 单位为 C/kg,1 R = 2.58×10^{-4} C/kg。

在辐射源与人体之间添加适当的物质作为屏蔽，以减弱射线的强度。作为屏蔽物质，主要有铅、铅玻璃等。后者是根据受照射的时间愈短，人体所接受的剂量愈少，以及射线的强度随机体与辐射源的距离平方而衰减的原理，尽量缩短工作时间和加大机体与辐射源的距离，从而达到安全防护的目的。在实验时由于 X 射线和 γ 射线有一定的出射方向，因此实验者应注意不要正对出射方向站立，而应站在侧边进行操作。对于暂时不用或多余的同位素放射源，应及时采取有效的屏蔽措施，储存在适当的地方。

防止放射性物质进入人体是电离辐射安全防护的重要前提，一旦放射性物质进入人体，则上述的屏蔽防护和缩时加距措施就失去意义。放射性物质要尽量在密闭容器内操作，操作时必须戴防护手套和口罩，严防放射性物质飞溅而污染空气，加强室内通风换气，操作结束后须全身淋浴，切实地防止放射性物质从呼吸道或食道进入体内。

2. 电磁波辐射的安全防护

高频电磁波辐射源作为特殊情况下的加热热源，目前已在光谱用光源和高真空技术中得到愈来愈多的应用。电磁波辐射能对金属、非金属介质以感应方式加热，因此也会对人体组织，如皮肤、肌肉、眼睛的晶状体以及血液循环、内分泌、神经系统等造成损害。

防护电磁波辐射的最根本的有效措施，是减少辐射源的泄漏，使辐射局限在限定的范围内。当设备本身不能有效地防止高频辐射的泄漏时，可利用能反射或吸收电磁波的材料，如金属、多孔性生胶和炭黑等做罩、网以屏蔽辐射源。操作电磁波辐射源的实验者应穿特制防护服和戴防护眼镜，镜片上涂有一层导电的二氧化锡、金属铬的透明或半透明的膜。同样，应加大工作处与辐射源之间的距离。

考虑到某些工作中不可避免地要经受一定强度的电磁波辐射，应按辐射时间长短不同，制定辐射强度的分级安全标准：每天辐射时间小于 15 min 时，辐射强度小于 1 $mW\cdot cm^{-2}$；小于 2 h 的情况下，辐射强度小于 0.1 $mW\cdot cm^{-2}$；在整个工作日内经常受辐射的，辐射强度小于 10 $\mu W\cdot cm^{-2}$。

除上述电离辐射和电磁波辐射外，在物理化学实验中还应注意紫外线、红外线和激光对人体，特别是眼睛的损害。紫外线的短波部分（300～200 nm）能引起角膜炎和结膜炎。红外线的短波部分（1600～760 nm）可透过眼球到达视网膜，引起视网膜灼伤症。激光对皮肤的烧伤情况与一般高温辐射性皮肤烧伤相似，不过它局限在较小的范围内。激光对眼睛的损伤是严重的，会引起角膜、虹膜和视网膜的烧伤，影响视力，甚至因晶体混浊发展为白内障。防护紫外线、红外线以及激光的有效办法是戴防护眼镜，但应注意不同光源、不同光强度时须选用不同的防护镜片，而且要切记不应使眼睛直接对准光束进行观察。对于大功率的二氧化碳气体激光，尽量避免照射中枢神经系统引起伤害，实验者还需戴上防护头盔。

Ⅲ. 实验者人身安全防护要点

1. 实验者到实验室进行实验前，应首先熟悉仪器设备和各项急救设备的使用方法，了解实验楼的楼梯和出口，实验室内的电气总开关、灭火器具和急救药品在什么地方，以便一旦发生事故能及时采取相应的防护措施。

2. 大多数化学药品都有不同程度的毒性，原则上应防止任何化学药品以任何方式进入人体。必须注意，有许多化学药品的毒性，是在相隔很长时间以后才会显示出来；不要将使用少量、常量化学药品的经验，任意移用于大量化学药品的情况；更不应将常温、常压下试验的经验，在进

行高温、高压、低温、低压的试验时套用;当进行有危险性或在极端条件下的反应时,应使用防护装置,戴防护面罩和眼镜。

3. 实验时应尽量少与有致癌变性能的化学物质接触,实在需要使用时应带好防护手套,并尽可能在通风橱中操作。这些物质中特别要注意的是苯、四氯化碳、氯仿、1,4－二氧六环等常见溶剂,所以实验时通常用甲苯代替苯,用二氯甲烷代替四氯化碳和氯仿,用四氢呋喃代替1,4－二氧六环。

4. 许多气体和空气的混合物有爆炸组分界限,当混合物的组分介于爆炸高限与爆炸低限之间时,只要有一适当的灼热源(如一个火花,一根高热金属丝)诱发,全部气体混合物便会瞬间爆炸。某些气体与空气混合的爆炸高限和低限,以其体积分数表示,参见表Ⅰ－2－3。

因此,实验时应尽量避免能与空气形成爆鸣混合气的气体散失到室内空气中,同时实验室工作时应保持室内通风良好,不使某些气体在室内积聚而形成爆鸣混合气。实验需要使用某些与空气混合有可能形成爆鸣气的气体时,室内应严禁明火和使用可能产生电火花的电器等,禁穿鞋底上有铁钉的鞋子。

表Ⅰ－2－3 与空气混合的某些气体的爆炸极限(20℃, $p^\ominus$)

气 体	爆炸高限	爆炸低限	气 体	爆炸高限	爆炸低限
	体积分数/%	体积分数/%		体积分数/%	体积分数/%
氢	74.2	4.0	乙醇	19.0	3.2
一氧化碳	74.2	12.5	丙酮	12.8	2.6
煤气	74.0	35.0	乙醚	36.5	1.9
氨	27.0	15.5	乙烯	28.6	2.8
硫化氢	45.5	4.3	乙炔	80.0	2.5
甲醇	36.5	6.7	苯	6.8	1.4

5. 在物理化学实验中,实验者要接触和使用各类电气设备,因此必须了解使用电气设备的安全防护知识:

(1) 实验室所用的市电为频率50 Hz的交流电。人体感觉到触电效应时电流强度约为1 mA,此时会有发麻和针刺的感觉。通过人体的电流强度到了6～9 mA,一触就会缩手。再高电流,会使肌肉强烈收缩,手抓住了带电体后便不能释放。电流强度达到50 mA时,人就有生命危险,因此使用电气设备安全防护的原则,是不要使电流通过人体。

(2) 通过人体的电流强度大小,决定于人体电阻和所加的电压。通常人体的电阻包括人体内部组织电阻和皮肤电阻。人体内部组织电阻约1000 Ω,皮肤电阻约为1 kΩ(潮湿流汗的皮肤)到数万欧姆(干燥的皮肤)。因此,我国规定36 V、50 Hz的交流电为安全电压,超过45 V都是危险电压。

(3) 电击伤人的程度与通过人体电流大小、通电时间长短、通电的途径如何有关。电流若通过人体心脏或大脑,最易引起电击死亡,所以实验时不要用潮湿有汗的手去操作电器,不要用手紧握可能荷电的电器,不应以两手同时触及电器,电器设备外壳均应接地。万一不慎发生触电事故,应立即切断电源开关,对触电者采取急救措施。

Ⅳ. 参考资料

1 National Research Council's Committee on Hazardous Substances. Prudent Practices for Handling Hazardous Chemicals in Laboratories. Washington: National Academy Press, 1981

2 Registry of Toxic Effects of Chemical Substances. U S Department of Health, Education and Welfare Publication. No 79～100. Washington, D C: U S Government Printing Office, 1979

三、实验测量误差

在实验中，任何一种测量结果总是不可避免地会有一定的误差(或者说偏差)。为了得到合理的结果，要求实验工作者运用误差的概念，将所得的数据进行不确定度计算，正确表达测量结果的可靠程度。另一方面，可根据误差分析去选择最合适的仪器，或进而对实验方法进行改进。下面介绍有关误差及不确定度的一些基本概念。

Ⅰ. 量的测定

测定各种量的方法虽然很多，但从测量方式上来讲，一般可分为以下两类：

1. 直接测量

将被测量的量直接与同一类量进行比较的方法称直接测量。若被测的量直接由测量仪器的读数决定，仪器的刻度就是被测量的尺度，这种方法称为直接读数法。如用米尺量长度，停表记时间，温度计测温度，压力表测气压等。当被测的量由直接与这量的度量比较而决定时，则此方法叫比较法。如用对消法测量电动势，利用电桥法测量电阻，用天平称质量等。

2. 间接测量

许多被测的量不能直接与标准的单位尺度进行比较，而要根据别的量的测量结果，通过一些公式计算出来，这种测量就是间接测量。例如用黏度法测高聚物的相对分子质量，就是用毛细管黏度计测出纯溶剂和聚合物溶液的流出时间，然后利用公式和作图求得相对分子质量的。

在上述两类测量方法中，直接读数法一般较为简单。实际工作中，大多数测量问题是通过间接手段加以解决的。

Ⅱ. 测量中的误差

任何一类测量，都存在一定误差(即测量值与真实值之间存在一定的差值)。根据误差的性质和来源，可以把测量误差分为系统误差、随机误差两大类。

1. 系统误差

是指在重复性测量条件下，无限多次测量同一量时，所得结果的平均值与被测量的真值之差。系统误差的产生与下列因素有关。

(1) 仪器装置本身的精密度有限，如仪器零位未调好，引进零位误差；指示的数值不正确，如温度计、移液管、滴定管的刻度不准确，天平砝码不准，仪器系统本身的问题等。

(2) 仪器使用时的环境因素。如温度、湿度、气压等，发生定向变化所引起的误差。

(3) 测量方法的限制。由于对测量中发生的情况没有足够的了解，或者由于考虑不周，以致一些在测量过程中实际起作用的因素，在测量结果表达式中没有得到反映；或者所用公式不够严格，以及公式中系数的近似性等，都会产生方法误差。

(4) 所用化学试剂的纯度不符合要求。

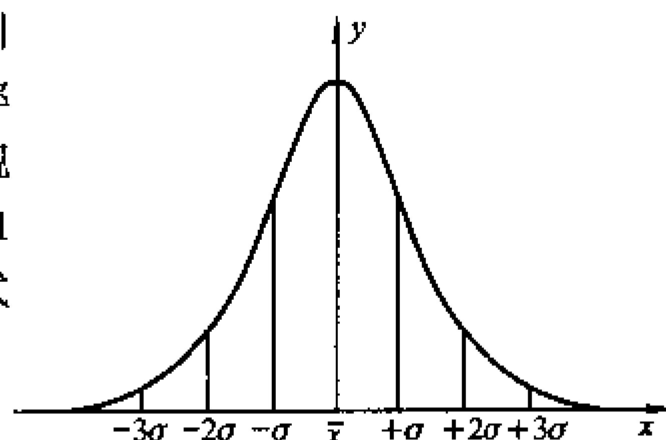
(5) 测量者个人习惯性误差。如记录某一信号的时间总是滞后，有的人对颜色的感觉不灵敏或读数时眼睛的位置总是偏高或偏低等。

系统误差产生的原因不能完全知道。通常可采用几种不同的实验技术，或采用不同的实验方法，或改变实验条件，调整仪器，提高试剂的纯度等，以便确定有无系统误差存在，并确定其性质，然后设法消除或使之减少。

2. 随机误差

随机误差是指测量结果减去在实验相同条件下无限多次测量同一物理量所得结果的平均值之差。它是实验者不能预料的变量因素对测量的影响所引起的。它在实验中总是存在，无法完全避免，但它服从概率分布。如在同一条件下对同一物理量多次测量时，会发现数据的分布符合一般统计规律。这种规律可用图Ⅰ-3-1曲线表示，该曲线称为误差的正态分布曲线。其函数形式为：

$$y=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\exp\left(-\frac{x_i^2}{2\sigma^2}\right)$$



图Ⅰ-3-1 随机误差正态分布曲线

或

$$y=\frac{h}{\sqrt{\pi}}\exp(-h^2x_i^2)$$

式中 h 称为精密度指数，σ 为标准误差，h 与 σ 的关系为：

$$h=\frac{1}{\sqrt{2\sigma}}$$

式中 x_i 为总体均值(即真值)，总体均值也可以用 $\overline{x}$ 来代替，此时 $\overline{x}$ 应是代表无限多次测量结果的平均值，在消除了系统误差的情况下，它可以代表真值；σ 为无限多次测量所得的标准误差。

那么，由图Ⅰ-3-1可以看出以 $\overline{x}$ 为中心的正态分布曲线具有以下特性：

(1) 对称性：绝对值相等的正偏差和负偏差出现的概率几乎相等，正态分布曲线以 y 轴对称。

(2) 单峰性：绝对值小的偏差出现的机会多，而绝对值大的偏差出现的机会则比较少。

(3) 有界性：在一定测量条件下的有限次测量值中，偏差的绝对值不会超过某一界限。用统计方法分析可以得出，偏差在 $\pm1\sigma$ 内出现的概率是68.3%，在 $\pm2\sigma$ 内出现的概率是95.5%，在 $\pm3\sigma$ 内出现的概率是99.7%，可见偏差超过 $\pm3\sigma$ 所出现的概率仅为0.3%。因此如果多次重复测量中个别数据的误差绝对值大于 3σ，则这个极端值可以舍弃。在一定测量条件下，随机误差的算术平均值将随着测量次数的无限增加而趋向于零。因此，为了减小随机误差的影响，在实际测量中常常对一个量进行多次重复测量以提高测量的精密度和再现性。

必须指出，由于实验者的粗心，如标度看错、记录写错、计算错误所引起的误差，称为过失误差。这类误差是不属于测量误差的范畴的，也无规律可循，必须要求实验者处处细心，才能避免。

Ⅲ. 测量的精密度和准确度

在一定条件下对某一个量进行 n 次测量，所得的结果为 $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_i, x_n$。其算术平均值为：

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$$

那么单次测量值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 的偏离就可以用来表示各测量值相互接近的程度，通常又称为精密度。

在测量中，表征测量结果分散性的量为实验标准偏差 S：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

测量准确度指的是测量结果与测量真值之间的一致程度。由于实际上真值难以得到，因此，国际计量学界转而定义不确定度来表征测量数据的最终结果。

不确定度的定义是：不确定度是测量结果所含有的一个参数，它用以表征合理赋予被测量之值的分散性（参见 JJF 1059 - 1999，国家计量技术规范《测量不确定度评定与表示》）。此参数可以是标准偏差（或其倍数），也可以是一区间，即为测量结果所可能出现的区间。

标准偏差可称为标准不确定度，其可分成三类：A 类标准不确定度 u_A、B 类标准不确定度 u_B 和合成标准不确定度 $u_C(y)$。

A 类标准不确定度是指用统计方法评定的不确定度，常用的是标准偏差法，即 $u_A = S$。B 类标准不确定度是指用非统计方法给出的“等价标准偏差”来评定的，这其中包括从资料中给出的数据（如，国际标准、技术指标、仪器鉴定数据和积累的技术数据等）。例如阿伏加德罗常数 $L = (6.022\ 136\ 7 \pm 0.000\ 003\ 6) \times 10^{23}\ mol^{-1}$，即可评定为 $u_B = 0.000\ 003\ 6 \times 10^{23}\ mol^{-1}$。合成标准不确定度指的是 A 类和 B 类的合成。有关不确定度的表示和计算方法可参阅有关专著和国家标准（JJF - 1059 - 1999）。

例 1 对某种样品重复做 10 次脉冲进样色谱测定，其出峰时间列于表Ⅰ-3-1，试计算它的 A 类标准不确定度。

表Ⅰ-3-1 脉冲进样色谱出峰时间表

n	x_i/s	$\lvert x_i - \bar{x} \rvert$/s	$(x_i - \bar{x})^2/s^2$
1	142.1	4.5	20.25
2	147.0	0.4	0.16
3	146.2	0.4	0.16
4	145.2	1.4	1.96
5	143.8	2.8	7.84
6	146.2	0.4	0.16
7	147.3	0.7	0.49
8	156.3	3.7	13.69
9	145.9	0.7	0.49
10	151.8	5.2	27.04
	∑1 465.8	∑20.2	∑72.24

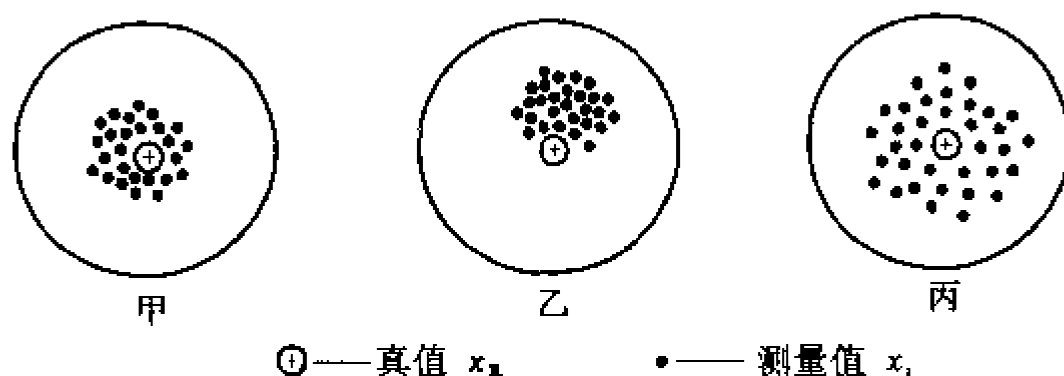
算术平均值 $\overline{x}=\frac{1\ 465.8}{10}=146.6\ \text{s}$

标准偏差 $S=\sqrt{\frac{72.24}{10-1}}=2.83\ \text{s}$

A类标准不确定度为：$u_A=S=2.83$ s。

必须指出，一个精密度很好的测量，其准确度不一定很好，但要得到高准确度就必须有高精密度的测量来保证。例如，甲、乙、丙三人同时测定某一个量，各测25次。其结果如图Ⅰ-3-2所示。

从图可以看出，甲的测量结果精密度和准确度都高；乙的测量精密度虽高，但准确度低。丙的测量结果精密度和准确度均低。



图Ⅰ-3-2 甲、乙、丙三人测量结果示意图

Ⅳ. 如何提高测量结果的精密度和准确度

1. 尽量消除或减小可能引进的系统误差

产生系统误差的部分原因如前所述，故应寻找具体原因采取相应措施，加以消除。例如提高所用试剂的纯度、改进测量方法、选用合适的仪器、对仪器进行校正等。选用仪器必须按实验要求所用仪器的类型、规格等。仪器的精度不能劣于实验要求的精度，但也不必过分优于实验要求的精度。

2. 减小测量过程中的随机误差

在相同条件下，进行多次重复测量，当测量值 x 近于正态分布时，可取该条件下的一组数据的算术平均值作为测量结果。除此外，还可采取增加测量的样本等方法。

3. 置信界限和可疑数据的舍弃

期望一个被测量的值在指定的概率下所可能落入的一段极差范围内的值，就叫做置信界限。对置信区间的可信的程度就叫做置信度。根据正态分布可知，个别测量值如超出测量平均值 $\pm3\sigma$的概率为0.3%。由于小概率事件是不可能发生的，因此可判断这样的值为异常值。对于这样值的处理必须慎重，通常可应用置信界限的概念来决定是否舍弃。

比较简单的常用于判断异常值的方法为"4 $\overline{d}$"检验：首先在求算平均值$\overline{x}$和平均偏差$\overline{d}$时，先不考虑可疑的数据，然后将可疑数据与平均值比较，如果它与平均值之差比平均偏差 $\overline{d}$ 大四倍以上，则可舍弃。不过，每五个数据最多只能舍弃一个，而且不能舍弃那些有两个或两个以上相互一致的数据。

例 2 用阿贝折光仪测定水的折光率 15 次,得到 n_D^{20} 数据如下:

1.332 93	1.332 96	1.332 93
1.332 95	1.332 93	1.332 95
1.332 91	1.332 93	1.332 92
1.332 94	1.332 90	1.332 94
1.332 92	1.332 89	1.332 96

由手册查得 20℃ 时水的折光率文献值为 1.332 96,试判别测量的精密度(用平均偏差表示)和准确度,并分析测量的系统误差。

首先应计算折光率的算术平均值:

$$\overline{n_D^{20}} = 1.332\ 93$$

然后根据平均偏差的计算公式计算 a 值(可表示精密度):

$$a = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|x_i - \bar{x}\right| = \frac{1}{15}\sum_{i=1}^{15}\left|n_D^{20} - \overline{n_D^{20}}\right| = 0.000\ 02$$

再计算测量值与约定真值(文献值)的平均误差 b(可代表准确度):

$$b = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|x_i - x_{标}\right| = \frac{1}{15}\sum_{i=1}^{15}\left|n_D^{20} - 1.332\ 96\right| = 0.000\ 03$$

所以

$$\left|\bar{x} - x_{标}\right| = \left|1.332\ 93 - 1.332\ 96\right| = 0.000\ 03 > a$$

从以上计算可以看出存在测量的系统误差。

例 3

测量数据	偏差
27.3	0.2
27.1	0.0
27.8*	0.7
26.9	0.2
27.0	0.1
平均值 $\bar{x}$ = 27.1	$\bar{\sigma}$ = 0.1

* 可疑数据。

从表中数据得出,无可疑数据的平均值和平均偏差分别为 27.1 和 0.1,而可疑数据与平均值的偏差是 0.7,大于平均偏差 0.1 的四倍,因此应舍弃之。

采用置信界限的概念来检验的方法有很多,国家标准 GB4883—85 推荐:如判断一个异常值,用 Grubbs 法;判断一个以上的异常值以 Dixon 方法为准。

在分析化学中常用的 Q 检验,其实就是用于双侧检验的 Dixon 方法。具体为:设测量次数在第 3 次至第 10 次之间,如按一定时间间隔读得 25.09,24.95,24.98,25.03,24.78,25.11,25.04 七个数据。24.78 和 25.11 这两个数据可否舍弃?按 Q 值法需将数据按大小依次排列,以最大值与最小值之差作为分母,可疑值与其相邻数值之差作为分子,其比值即称 $Q_{计算}$ 值。

$$Q_{计算}=\frac{25.11-25.09}{25.11-24.78}=\frac{0.02}{0.33}=0.06$$

$$Q_{计算}=\frac{24.95-24.78}{25.11-24.78}=\frac{0.17}{0.33}=0.52$$

将 $Q_{计算}$值与表Ⅰ-3-2的 Q 值比较，前者0.06小于7次测量时的 Q 值，25.11这个数据应予保留，而后者介于 $Q_{0.90}$ 和 $Q_{0.95}$之间。这意味着，若测量结果的置信度要达到95%，则 $0.52<Q_{0.95}^{7}=0.69$，24.78这个测量值也应保留，但若置信度只要达到90%，$0.52>Q_{0.95}^{7}=0.51$，则可以舍弃。

表Ⅰ-3-2 取舍测量的 Q 值表

置信度和Q值 \ n		3	4	5	6	7	8	9	10
90%	$Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
95%	$Q_{0.95}$	1.53	1.05	0.86	0.76	0.69	0.64	0.60	0.58

Ⅴ. 间接测量中的误差传递

间接测量中，每一步的测量误差对最终测量结果都会产生影响，这称为误差的传递。由于真值不可求，故只能计算不确定度。最终的不确定度也应是每一步测量的不确定度在计算时被传递的结果。但不确定度的评定牵涉到仪器的示值误差和允许误差的规定是否符合国家的标准(JJF-1059)。由于目前的国家计量检定部门给出的不确定度尚不完全和规范，缺少必要的不确定度评定数据。因此本章还是给出一直沿用的误差传递的计算公式和示例。有关不确定度的传递和计算可参考有关专著。

1. 平均误差和相对平均误差的传递

设某量 y 是从 $u_1,u_2,\cdots,u_n$ 各直接测量值求得的。即 y 为 $u_1,u_2,\cdots,u_n$ 的函数：

$$y=f(u_1,u_2,\cdots,u_n) \qquad (\text{Ⅰ}-3-1)$$

若已知测定的 $u_1,u_2,\cdots,u_n$ 的平均误差为 $\Delta u_1,\Delta u_2,\cdots,\Delta u_n$，如何求得 y 的平均误差 Δy？

将(Ⅰ-3-1)式全微分得：

$$\mathrm{d}y=\left(\frac{\partial y}{\partial u_1}\right)_{u_2,\cdots,u_n}\mathrm{d}u_1+\left(\frac{\partial y}{\partial u_2}\right)_{u_1,u_3,\cdots,u_n}\mathrm{d}u_2+\cdots+\left(\frac{\partial y}{\partial u_n}\right)_{u_1,u_2,\cdots,u_{n-1}}\mathrm{d}u_n \qquad (\text{Ⅰ}-3-2)$$

设各自变量的平均误差 $\Delta u_1,\Delta u_2,\cdots,\Delta u_n$ 等足够小时，可代替它们的微分 $\mathrm{d}u_1,\mathrm{d}u_2,\cdots,\mathrm{d}u_n$，并考虑到在最不利的情况下，直接测量的正负误差不能对消而引起误差积累，故取其绝对值，则(Ⅰ-3-2)式可改写为：

$$\Delta y=\left|\frac{\partial y}{\partial u_1}\right||\Delta u_1|+\left|\frac{\partial y}{\partial u_2}\right||\Delta u_2|+\cdots+\left|\frac{\partial y}{\partial u_n}\right||\Delta u_n| \qquad (\text{Ⅰ}-3-3)$$

这就是间接测量中计算最终结果的平均误差的普遍公式。

如将(Ⅰ-3-1)式两边取对数，再求微分，然后将 $\mathrm{d}u_1,\mathrm{d}u_2,\cdots,\mathrm{d}u_n$，分别换成 $\Delta u_1,\Delta u_2,\cdots,\Delta u_n$，且 $\mathrm{d}y$ 换成 Δy，则得：

$$\frac{\Delta y}{y}=\frac{1}{f(u_1,u_2,\cdots,u_n)}\left[\left|\frac{\partial y}{\partial u_1}\right||\Delta u_1|+\left|\frac{\partial y}{\partial u_2}\right||\Delta u_2|+\cdots+\left|\frac{\partial y}{\partial u_n}\right||\Delta u_n|\right] \qquad (\text{I}-3-4)$$

上式即为间接测量中计算最终结果的相对平均误差的普遍公式。

例 4 以苯为溶剂,用凝固点降低法测定苯的摩尔质量,按下式计算:

$$M=K_f\cdot\frac{m}{\Delta T}=K_f\cdot\frac{m_1}{m_0(T_0-T)}$$

式中 K_f是凝固点降低常数,其值为 5.12℃·kg·mol^{-1}。直接测量 m_1, m_0, T, T_0的值。其中溶质质量是用分析天平称得,$m_1=(0.235\ 2\pm0.000\ 2)$ g,溶剂质量 m_0为$(25.0\pm0.1)\times0.879$ g,用 25 mL 移液管移苯液,其密度为 0.879 g·cm^{-3}。

若用贝克曼温度计测量凝固点,其精密度为 0.002 ℃,3 次测得纯苯的凝固点 T_0读数分别为:3.569,3.570,3.571。溶液的凝固点 T 读数分别为:3.130,3.128,3.121。试计算实验测定的苯摩尔质量 M 及其相对误差,并说明实验是否存在系统误差。

首先对测得的纯苯凝固点 T_0数值求平均:

$$\overline{T}_0=\frac{3.569+3.570+3.571}{3}=3.570$$

其平均绝对误差为: $$\Delta T_0=\pm\frac{0.001+0.000+0.001}{3}=\pm0.001$$

同理求得: $$\overline{T}=3.126,\Delta\overline{T}=\pm0.004$$

对于 Δm_0和 Δm_1的确定,可由仪器的精密度计算:

$$\Delta m_0=\pm0.1\times0.879=\pm0.09\text{ g}$$

$$\Delta m_1=\pm0.000\ 2\text{ g}$$

将计算公式取对数,再微分,然后将 dm_1, dm_0, dT, dT_0分别换成 Δm_1, Δm_0, ΔT_0, ΔT,可得摩尔质量 M 的相对误差:

$$\frac{\Delta M}{M}=\frac{\Delta m_1}{m_1}+\frac{\Delta m_0}{m_0}+\frac{\Delta\overline{T_0}+\Delta\overline{T}}{(\overline{T}_0-\overline{T})}=\pm\left(\frac{0.000\ 2}{0.235\ 2}+\frac{0.09}{25.0\times0.879}+\frac{0.001+0.004}{3.570-3.126}\right)=\pm1.6\%$$

$$M=\frac{1\ 000\times0.235\ 2\times5.12}{25.0\times0.879\times(3.570-3.126)}=123\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta M=\pm123\times1.6\%=\pm2$$

最终结果为:$M=(123\pm2)$ g·mol^{-1},与文献值 128.11 g·mol^{-1}比较,可认为该实验存在系统误差。

2. 标准误差的传递

设函数 $y=f(u_1,u_2,\cdots,u_n)$, $u_1,u_2,\cdots,u_n$ 的标准误差分别为$\sigma_{u_1},\sigma_{u_2},\cdots,\sigma_{u_n}$,则 y 的标准误差为:

$$\sigma_y=\left[\left(\frac{\partial y}{\partial u_1}\right)^2\sigma_{u_1}^2+\left(\frac{\partial y}{\partial u_2}\right)^2\sigma_{u_2}^2+\cdots+\left(\frac{\partial y}{\partial u_n}\right)^2\sigma_{u_n}^2\right]^{1/2} \qquad (\text{I}-3-5)$$

此式是计算最终结果的标准误差普遍公式。

例 5 测量某一电热器功率时,得到电流 $I=(8.40\pm0.04)$ A,电压 $U=(9.5\pm0.1)$ V,求

该电热器功率 P 及其标准误差。

电功率 $P=IU=8.40\ \mathrm{A}\times 9.5\ \mathrm{V}=79.8\ \mathrm{W}$

其标准误差：

$$\sigma_P=P\left(\frac{\sigma_I^2}{I^2}+\frac{\sigma_U^2}{U^2}\right)^{1/2}=79.8\ \mathrm{W}\times\left(\frac{0.04^2}{8.40^2}+\frac{0.1^2}{9.5^2}\right)^{1/2}=\pm 0.8\ \mathrm{W}$$

最终结果为：

$$P=(79.8\pm 0.8)\ \mathrm{W}$$

Ⅵ. 参考资料

1 孟尔熹. 实验误差与数据处理. 上海：上海科学技术出版社，1988

2 何国伟. 误差分析方法. 北京：国防工业出版社，1978

3 中华人民共和国国家计量技术规范：测量不确定度评定与表示(JJF－1059)，1999

4 李慎安. 测量不确定度表达百问. 北京：中国计量出版社，2001

四、实验数据表达

数据是表达实验结果的重要方式之一。因此，要求实验者将测量得到的数据正确地记录下来，加以整理、归纳和处理，并正确表达实验结果所获得的规律。实验数据的表达方法主要有三种：列表法、图解法和数学方程式法。分别介绍如下。

Ⅰ. 列表法

在物理化学实验中，多数测量至少包括两个变量，在实验数据中，选出自变量和应变量，将两者的对应值列成表格。

数据表简单易作，不需特殊工具，而且由于在表中所列的数据已经过科学整理，有利于分析和阐明某些实验结果的规律性，对实验结果可获得相互比较的概念。

使用列表法时应注意：

1. 每一个表开头都应写出表的序号及表的名称；

2. 在表的每一行或每一列应正确写出表头，由于在表中列出的通常是一些纯数(数值)，因此在置于这些纯数之前或之首的表示也应该是一纯数。就是说：应当是量的符号 A 除以其单位的符号[A]，即 A/[A]。如 V/mL；或者应该是一个数的量，如 K；或者是这些纯数的数学函数，如 ln(p/MPa)；

3. 表中的数值应用最简单的形式表示，公共的乘方因子应放在表头注明；

4. 在每一行中的数字要排列整齐，小数点应对齐；

5. 直接测量得到的数值可与处理的结果并列在一张表中，必要时应在表的下面注明数据的处理方法或数据的来源；

6. 表中所有数值的填写都必须遵守有效数字规则。

下列表Ⅰ－4－1是 CO_2 的平衡性质，其形式可作为一般参考。

表Ⅰ-4-1　CO_2的平衡性质

t/℃	T/K	10^3K/T	p/MPa	ln(p/MPa)	V_m^g/$cm^3\cdot mol^{-1}$	pV_m^g/RT
-56.60	216.5	4.617 9	0.518 0	-0.657 8	317 7.6	0.914 2
0.00	273.15	3.661 0	3.485 3	1.248 5	456.97	0.701 3
31.04	304.19	3.287 4	7.382	1.999 0	94.060	0.274 5

像 $V_m^g/(cm^3\cdot mol^{-1})$这样的表头，如果嫌它占的地方太宽，可以用相当的其他式子来代替。如可将其写成

$$\frac{V_m^g}{cm^3\cdot mol^{-1}}$$

有时可以将长的组合单位用一个简单的符号来代表，应在表的下面说明符号的含义。

Ⅱ. 图解法

1. 图解法在物理化学实验中的应用

用图解法表示实验数据，能直观地显示出所研究的变量的变化规律，如极大值、极小值、转折点、周期性和变化速率等重要特性，并可以从图上简便地找出各变量中间值，还便于数据的分析比较，确定经验方程式中的常数等。其用处极为广泛，其中最重要的有：

(1) 表达变量间的定量依赖关系

以自变量为横坐标，应变量为纵坐标，在坐标纸上标绘出数据点(x_i，y_i)，然后按作图规则(见后)画出曲线，此曲线便可表示出两变量间的定量关系。在曲线所示的范围内，可求对应于任意自变量数值的应变量数值。

(2) 求极值或转折点

函数的极大值、极小值或转折点，在图形上表现得很直观。例如，利用环己烷-乙醇双液系相图，确定最低恒沸点(极小值)；凝固点下降法测摩尔质量实验中从步冷曲线上确定凝固点(转折点)。

(3) 求外推值

当需要的数据不能或不易直接测定时，在适当的条件下，常用作图外推法求得。所谓外推法，就是根据变量间的函数关系，将实验数据描述的图像延伸至测量范围以外，求得该函数的极限值。例如用黏度法测定高聚物的相对分子质量实验中，只能用外推法求得溶液浓度趋于零时的黏度(即特性黏度)值，才能算出相对分子质量。

必须指出，使用外推法必须满足以下条件：(1)外推的那个区间离实际测量的那个区间不能太远；(2)在外推的那段范围及其邻近测量数据间的函数关系是线性关系或可以认为是线性关系；(3)外推所得结果与已有的正确经验不能有抵触。

(4) 求函数的微商(图解微分法)

作图法不仅能表示出测量数据间的定量函数关系，而且可以从图上求出各点函数的微商，而不必先求出函数关系的解析表示式，称图解微分法。具体做法是在所得曲线上选定若干个点，然后采用几何作图法，作出各切线，计算出切线的斜率，即得该点函数的微商值。

(5) 求导数函数的积分值(图解积分法)

设图形中的应变量是自变量的导数函数，则在不知道该导数函数解析表示式的情况下，亦能

利用图形求出定积分值,称图解积分。常用此法求曲线下所包含的面积。

(6) 求测量数据间函数关系的解析表示式(经验方程式)

如果能找出测量数据间函数关系的解析表示式,则无论是对客观事物的认识深度或是对应用的方便而言,都将远远跨前了一步。通常找寻这种解析表示式的途径也是从作图入手,即对测量结果作图,从图形形式变换成函数,使图形线性化,即得新函数 y 和新自变量 x 的线性关系:

$$y = mx + b \qquad (Ⅰ-4-1)$$

算出此直线的斜率 m 和截距 b(详见后)后,再换回原来函数和自变量,即得原函数的解析表示式。例如反应速率常数 k 与活化能 E 的关系式为指数函数关系:

$$k = Ae^{-E/RT} \qquad (Ⅰ-4-2)$$

可使两边均取对数使其直线化,以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图,由直线斜率和截距可分别求出活化能量 E 和碰撞频率因子 A 的数值。

2. 作图技术

图解法获得优良结果的关键之一是作图技术,以下介绍作图技术要点。

(1) 工具

在处理物理化学实验数据时作图所需工具主要有铅笔、直尺、曲线板、曲线尺和圆规等。铅笔一般以中等硬度(例如 1 H)为宜,太硬或太软的铅笔、颜色笔、蓝墨水钢笔等都不适于此处作图。直尺和曲线板应选用透明的,作图时才能全面观察实验点的分布情况,两者的边均应平滑。圆规在这里主要作直径 1 mm 左右的小圆用,或者使用专供绘制这种小圆用的“点圆规”。

(2) 坐标纸

用得最多的是直角坐标纸。半对数坐标纸和对数-对数坐标纸也常用到,前者两轴中有一轴是对数标尺,后者两轴均系对数标尺。将一组测量数据绘图时,究竟使用什么形式的坐标纸,要尝试后才能确定(以能获得线性图形为佳)。

在表达三组分体系相图时,则常用三角坐标纸。

(3) 坐标轴

用直角坐标纸作图时,以自变量为横轴,应变量(函数)为纵轴,坐标轴比例尺的选择一般遵循下列原则。

① 能表示出全部有效数字,使图上读出的各物理量的精密度与测量时的精密度一致。

② 方便易读。例如用坐标轴 1 cm 表示数量 1,2 或 5 都是适宜的,表示 3 或 4 就不太适宜,而表示 6,7,8,9 在一般场合下是不妥的。

③ 在前两个条件满足的前提下,还应考虑充分利用图纸。若无必要,不必把坐标的原点作为变量的零点。曲线若系直线,或近乎直线的曲线,则应被安置在图纸的对角线附近。

比例尺选定后,要画上坐标轴,在轴旁注明该轴变量的名称及单位。在纵轴的左面和横轴的下面每隔一定距离(例如 5 cm 间距)写下该处变量应有的值,以便作图及读数,但不要将实验值写在轴旁。

(4) 代表点

代表点是指在坐标中与测得的各数据相对应的点。代表点反映了测得数据的准确度和精密度。若纵轴与横轴上两测量值的精密度相近,可用点圆符号(⊙)表示代表点,圆心小点表示测得数据的正确值,圆的半径表示精密度值。若同一图纸上有数组不同的测量值,则各组测量值可各

用一种变形的点圆符号(如⊕,●,◆,◇,◎,X等)来表示代表点。

若纵、横两轴变量的精密度相差较大,则代表点须用矩形符号(如⊡或⊡)来表示,此时矩形两边的半长度表示两变量各自的精密度值,矩形的心是数据的正确数值。同一图纸上有数组不同测量值时,可用变形矩形符号(如▮,▬,⊙,⊡等)来表示不同组的代表点。

(5) 曲线

在图纸上作好代表点后,按代表点的分布情况,作一曲线,表示代表点的平均变化情况。因此,曲线不需全部通过各点,只要使各代表点均匀地分布在曲线两侧邻近即可,或者更确切地说,是要使所有代表点离开曲线距离的平方和为最小,这就是"最小二乘法原理"。所以,绘制曲线时,若考虑离曲线很远的个别代表点,一般所得曲线都不会是正确的,即使此时其他所有代表点都正好落在曲线上。遇到这种情况,最好将此个别代表点的数据重新复测,如原测量确属无误,则应严格遵循上述正确原则绘线。

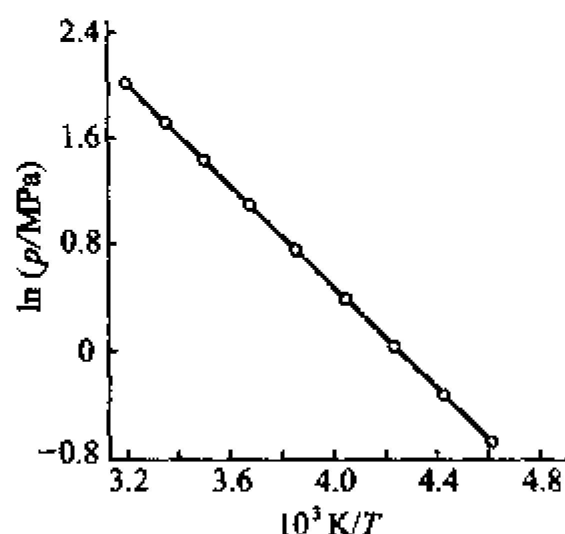
曲线的具体画法:先用淡铅笔轻轻地循各代表点的变动趋势,手描一条曲线(这条曲线当然不会十分平滑),然后用曲线板逐段凑合手描线的曲率,作出光滑的曲线。这里要特别注意各段接合处的连续性,做好这一点的关键是:① 不要将曲线板上的曲边与手描线所有重合部分一次描完,一般只描半段或2/3段;② 描线时用力要均匀,尤其在线段的起、终点时,更应注意用力适当。

(6) 图题及图坐标的标注

每个图应有序号和简明的标题(即图题),有时还应对测试条件等方面作简要说明,这些一般安置在图的下方(如写实验报告也可在图纸的空白地方写上实验名称、图题、姓名及日期等)。

与上述的原理相同,曲线图坐标的标注也应该是一个纯数学关系式。图Ⅰ-4-1是CO_2的平衡性质$\ln(p/\mathrm{MPa})$与$1/T$的关系,其标注可作为参考。

应注意栏头或图坐标标注的正确书写。例如,将栏头或标注"T/K"错误地写成"T,K"或"T(K)";将"ln(p/MPa)"错误地写成"ln p,MPa"或"ln p(MPa)"。写成"T,K"或"T(K)"在概念上是含糊的。而写成"ln p,MPa"或"ln p(MPa)"在概念上是错误的。



图Ⅰ-4-1 CO_2的平衡性质$\ln(p/\mathrm{MPa})$与$1/T$的关系图

Ⅲ. 实验数据方程的拟合

人们常会需要寻求一个最佳方程以拟合实验获得的数据。这里存在着两个方面的问题,其一是要选择一适当的函数关系;其二,要确定函数关系中各参数的最佳值。在许多场合,其函数关系事先就已知道。例如,在研究液体的蒸气压与温度的关系时,就有已知的克劳修斯-克拉贝龙(Clausius-Clapeyron)方程可予以应用。

如果一时还不了解数据内在的函数关系,第一步通常是根据数据作图,其方法如前所述,此时须注意讨论对象所附带的条件。例如热力学温度没有负值等等。只要画出了平滑的曲线,根据实验者的经验和判断,常常就能大体猜出某一合适的函数关系式。有些特殊的偏差究竟是由

于函数关系不当，还是由于数据呈无规则分布而造成的，通常还必须运用常识来判断。如果数据非常分散，试图拟合一个方程是毫无意义的。一般来说，平滑曲线上的极大、极小和拐点的数目越多，所需要的参数变量也就越多，曲线拟合的工作就越麻烦。

把数据拟合成直线方程要比拟合其他函数关系来得简单和容易。因此根据数据作图时，都希望能找到一个线性函数式。通常只要看看数据的曲线图形，往往就可提出适当的函数式来作尝试。某些比较重要的函数关系式及其线性形式列于表Ⅰ－4－2。表中后两栏为直线的斜率和截距，内含非线性方程中的常数。遗憾的是，并非所有的函数都可化成线性形式。例如

$$y=a(1-e^{bx})$$

这一重要关系式就没有线性式。对于这种情况就需要采用其他一些专门的方法。

表Ⅰ－4－2　常见方程的线性式

方　程	线　性　式	线性式坐标轴			斜率	截距
$y=ae^{bx}$	$\ln y=\ln a+bx$	$\ln y$	对	x	b	$\ln a$
$y=ab^{x}$	$\lg y=\lg a+x\lg b$	$\lg y$	对	x	$\lg b$	$\lg a$
$y=ax^{b}$	$\lg y=\lg a+b\lg x$	$\lg y$	对	$\lg x$	b	$\lg a$
$y=a+bx^{2}$	—	y	对	x^{2}	b	a
$y=a\lg x+b$	—	y	对	$\lg x$	a	b
$y=\frac{a}{b+x}$	$\frac{1}{y}=\frac{b}{a}+\frac{x}{a}$	$\frac{1}{y}$	对	x	$\frac{1}{a}$	$\frac{b}{a}$
$y=\frac{ax}{1+bx}$	$\frac{1}{x}=\frac{a}{y}-b$	$\frac{1}{x}$	对	$\frac{1}{y}$	a	$-b$
	$\frac{1}{y}=\frac{1}{ax}+\frac{b}{a}$	$\frac{1}{y}$	对	$\frac{1}{x}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{b}{a}$

如果作了尝试以后，某种函数可以把有关数据转化为线性关系，则可认为这就是合适的函数关系式，由直线的斜率和截距可计算出方程中的常数。一个方程可能会有多种线性形式，如果由不同的线性式算得的常数值相差悬殊，我们必须判断哪一个数值可能是最合适的。由某些线性式求得若干常数值后，就可根据所求的常数值写出原先的非线性方程式，并验证它与实验数据是否符合。

确定一直线的常数值通常有三种方法：目测制图法、平均法及最小二乘法。

1. 目测法

最方便的方法是用目测画出直线。这个方法用于许多场合，都令人相当满意，而且所得的直线与根据一些数学方法计算的数值是一致的。

2. 平均法

用有关数据确定两个平均点，经过这两点得一直线。为了得到这两个平均点，先把数据按 x（或 y）的大小顺序排列，把它们分成相等的两组。一组包括前一半数据点，另一组为余下的后一半数据点。如果数据点为奇数，中间的一点可以任意归入一组，或者分成两半分别归入两个组。这之后，再对每一组数据点的 x 轴坐标和 y 轴坐标分别求平均值。这样便确定了两个平均点，即(X_1,Y_1)和(X_2,Y_2)。

可以直接通过这两点画出直线，也可以用代数方法解两个联立方程 $Y_1 = mX_1 + b$ 和 $Y_2 = mX_2 + b$。（第二个方法就是把数据组合成两个联立方程，其公式为 $\sum Y = m\sum X + nb$）。更好的代数方法是计算线性方程的斜率，即

$$m = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$$

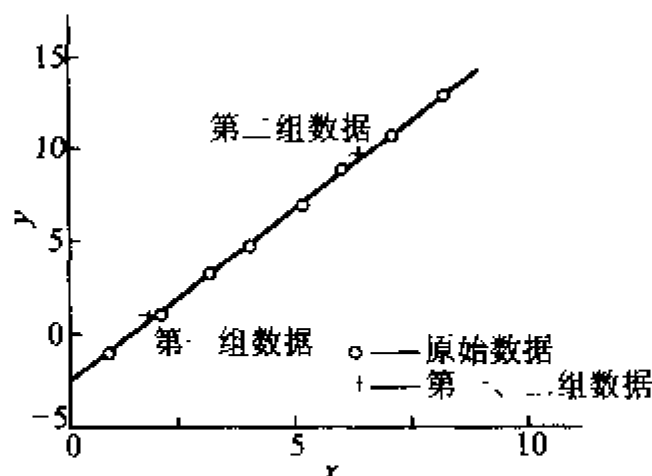
把这个斜率及一个平均点的数值代入方程

$$Y = mX + b$$

便可解出 b。

对实验数据作图，有时会发现它们自身已分成两个组。像这种情况，最好是利用已有的自然划分。在任何情况下，两平均点分开越远，则直线的精度就越高，因此两组数据不应交叉划分，这就是前述要按大小顺序排列来分组的原因。（不允许把数据点按奇数点、偶数点分成两组，在早期的文献中有时可看到这种划分方法。）

表Ⅰ-4-3和图Ⅰ-4-2说明了这种平均法，由于加和的结果，有效数字的位数增加了。m 和 b 的数值比实验数据增加了一位有效数字。表中8.11/4.5其商值取1.802而不是取1.80，这是由于1.802的相对误差更接近于8.11/4.5的相对误差。



图Ⅰ-4-2　平均法示意图

如果直线的斜率或截距已知，或者其数值已受研究条件所限定，则求直线方程的步骤将略为改变。假若已知斜率，那么数据点不必分组，而只要把整套数据一起求其平均点。把该点的坐标及已知的斜率值代入直线方程便可求得截距。

如果事先已知道一个点而直线的斜率为未知，此时，问题就较为复杂。倘如此已知点与测量数据相距较远，则可把各测量数据分别按 x、y 坐标值取平均。经过此平均点及已知点作一直线便是所要求的直线。不过若平均点靠近已知点，这两点中任一点的一个小小变化对直线斜率都会有很大影响。而且此时采用平均法的基本假设不再成立，因此，这种情况下最好是采用最小二乘法。要是由于某些原因而不能采用最小二乘法，可采用一般的方法先求得两个平均点，再计算直线的斜率，然后按照此斜率并通过已知点画出直线。

3. 最小二乘法

最小二乘法的基本假设是残差的平方和为最小，即所有数据点与计算得到的直线之间偏差的平方和为最小。通常，为了数学上处理方便，假定误差只出现在因变量 y，且假定所有数据点都同样可靠。

对于第 i 个点，残差或偶然误差 re_i 为：

$$re_i = y_i - \overline{y_i} = y_i - mx_i - b$$

式中 $\overline{y_i}$ 是变量的真值，y_i 代表测量值。残差的平方和为：

$$\sum re_i^2 = \sum (y_i - mx_i - b)^2 \qquad (Ⅰ-4-3)$$

此和是每个测量数据点与两个参数 m、b 的函数。不同的 m、b 值可定出一系列的直线，而 m、b 的数值则由数据点决定。残差的平方和随不同的直线，即不同的 m、b 值而变化。为了选择适

当的 m、b 值，使其残差的平方和为最小值。可将方程(Ⅰ-4-3)对 m 和 b 求导，令导数为零并解出这两个方程。若有 n 个数据点，则斜率和截距的表达式为：

$$m=\frac{n\sum x_i y_i-\sum x_i\sum y_i}{n\sum x_i^2-(\sum x_i)^2} \qquad (Ⅰ-4-4)$$

$$b=\frac{\sum y_i\sum x_i^2-\sum x_i\sum x_i y_i}{n\sum x_i^2-(\sum x_i)^2} \qquad (Ⅰ-4-5)$$

使用最小二乘法时，可如表Ⅰ-4-4那样将数据列成表格，在各栏末了算出加和结果，并把它代入方程(Ⅰ-4-4)和(Ⅰ-4-5)，便可求得 m，b 的数值。

表Ⅰ-4-3　平均法处理直线方程

数据		第一组		第二组	
x	y	x	y	x	y
0.03	-3.01	0.03	-3.01		
0.95	-0.97	0.95	-0.97		
2.04	0.96	2.04	0.96		
3.11	3.08	3.11	3.08		
3.96	4.86	3.96/2	4.86/2	3.96/2	4.86/2
5.03	7.11			5.03	7.11
5.99	9.03			5.99	9.03
7.01	10.93			7.01	10.93
8.10	13.28			8.10	13.28
4、5组数据	加和	8.11	2.49	28.11	42.78
	平均	1.802	0.553	6.247	9.507
	$m=(9.507-0.553)/(6.247-1.802)=2.014$ $b=0.553-1.802\times2.014=-3.076$ $y=2.014x-3.076$				

上述计算中包含了大量繁复的运算，任何一步运算错误都可导致最后计算失败。而且，由于分子和分母各项数值数量级相同，常用的有效数字规则不能适用，因此不必舍弃尾数。具有统计功能的袖珍计算器已具有线性拟合的功能，只需依次输入数据即可。

最小二乘法的计算有一捷径可循，采用较小较简单而又便于运算的数字作为常数来描述一条任选直线，只要它大体能接近实验数据点就行了，然后用实验数据验算，求得其修正值。直线修正的结果，可得到一条最佳直线的参数用来表征这些实验数据点。例如下述方程需要确定其常数：

$$y=mx+b$$

设任选直线方程为

$$y'=m'x+b'$$

则两方程之差

$$\Delta y=(y-y')=(m-m')x+(b-b')=\Delta mx+\Delta b$$

对于每一个数据点，都可确定测量值与任选直线上数值 y'_i 之差 Δy_i。然后可以把最小二乘法的步骤应用于求 Δm 和 Δb 的最佳值，再把此值与任意值 m'、b' 相加。如果直线选取合理，与实验数据较为接近，且 m'、b' 也较为简单，则计算的工作量将大为节省。此方法的具体实例见表Ⅰ-4-5。表中的数据在表Ⅰ-4-4中已用于阐述最小二乘法。

设将直线方程定为 $y'=2x-3$，于是可得

$$\Delta m=\frac{n\sum x_iy_i-\sum x_i\sum y_i}{n\sum x_i^2-(\sum x_i)^2}=\frac{9(-0.228\ 3)-(36.22)(-0.17)}{9(206.349\ 8)-(36.22)^2}=+0.008$$

$$\Delta b=\frac{\sum x_i^2\sum \Delta y_i-\sum x_i\sum x_i\Delta y_i}{n\sum x_i^2-(\sum x_i)^2}=-\frac{(206.349\ 8)(0.17)-(36.22)(-0.228\ 3)}{9(206.349\ 8)-(36.22)^2}=-0.049$$

$$m=2+0.008=2.008$$

$$b=-3-0.049=-3.049$$

表Ⅰ-4-4 最小二乘法处理直线方程

	x	y	x^2	xy
	0.03	-3.01	0.000 9	-0.090 3
	0.95	-0.97	0.902 5	-0.921 5
	2.04	0.96	4.161 6	1.958 4
	3.11	3.08	9.672 1	9.578 8
	3.96	4.86	15.681 6	19.245 6
	5.03	7.11	25.300 9	35.763 3
	5.99	9.03	35.880 1	54.089 7
	7.01	10.93	49.140 1	76.619 3
	8.10	13.28	65.610 0	107.568 0
加和：	36.22	45.27	206.349 8	303.811 3

$$m=\frac{n\sum x_iy_i-\sum x_i\sum y_i}{n\sum x_i^2-(\sum x_i)^2}=\frac{9(303.811\ 3)-(36.22)(45.27)}{9(206.349\ 8)-(36.22)^2}=2.008$$

$$b=\frac{\sum y_i\sum x_i^2-\sum x_i\sum x_iy_i}{n\sum x_i^2-(\sum x_i)^2}=\frac{(45.27)(206.349\ 8)-(36.22)(303.811\ 3)}{9(206.349\ 8)-(36.22)^2}=-3.049$$

表 I －4－5 最小二乘法的简化计算法

x_i	y_i	$y_i - y' = \Delta y$	x_i^2	$x_i \Delta y_i$
0.03	-3.01	0.07	0.000 9	-0.002 1
0.95	-0.97	+0.13	0.902 5	+0.123 5
2.04	0.96	-0.12	4.161 6	-0.244 8
3.11	3.08	-0.14	9.672 1	-0.435 4
3.96	4.86	·0.06	15.681 6	0.237 6
5.03	7.11	-0.05	25.300 9	+0.251 5
5.99	9.03	+0.05	35.880 1	+0.299 5
7.01	10.93	-0.09	49.140 1	-0.630 9
8.10	13.28	+0.08	65.610 0	+0.648 0
…	…	…	…	…
36.22	45.27	-0.17	206.349 8	-0.228 3

因此得到最好的直线方程为 $y = 2.008x - 3.049$。这与对实验数据直接应用最小二乘法所得的直线方程相同。由于引进了两位数的数字再使用最小二乘法，工作量节省了。这说明由实验数据和任选一直线求 Δy 的方法是切实可行的。而且，倘若任选的直线方程与数据相当吻合，而修正项 Δm、Δb 的数值相当大，这就表明在计算中有运算错误。

节省工作量的另一个方法是变换坐标轴，以便在计算时可使用较小的数字。

如果预先已知直线的斜率或截距，则计算会简化得多。若已知截距 b，则：

$$m = \frac{\sum x_i y_i - b\sum x_i}{\sum x_i^2} \qquad (\text{I}-4-6)$$

若斜率 m 已知，则：

$$b = \frac{\sum y_i - m\sum x_i}{n} \qquad (\text{I}-4-7)$$

上述方程的前提是假设所有的实验误差均可归结于 y 值。然而，在大多数情况下这个假设是没有道理的。因为实际误差可能部分也可能全部是由于 x 所引起的。如果假设误差全部出现在 x 这方面，那么对 x 作最小二乘法就要变换变量。其方程可写成如下形式：

$$x = \alpha y + \beta$$
$$\alpha = l/m$$
$$\beta = -b/m$$

同样用最小二乘法求得 α、β。用这个方法处理表 I －4－4 数据则得

$$\alpha = 0.497\,5 \qquad \beta = 1.520$$

由此求得

$$m = 2.010 \qquad b = -3.055$$

请注意采用三种不同的常用方法处理同一批数据，得到了三条不同的最佳直线：

平均法： $y = 2.014x - 3.076$

对 x 值的最小二乘法：　　　　　　$y = 2.010x - 3.055$

对 y 值的最小二乘法：　　　　　　$y = 2.008x - 3.049$

就实验误差来看这三个方程都是正确的。即三者之间的差异要比测量 y 值时的实验误差来得小，同时比起对误差分布的各种假定而产生的误差来说，也要小些。因此除非数据十分分散，否则只要用计算器进行处理，觉得哪个方法最简便，那就是最好的方法。

在求直线方程的参数时，有一点必须注意，就是计算出来的直线总应与有关数据点同时绘图，以表示数据点的分布情况。倘如数据点的分布是无规则的，没有一定的趋向，可用直线加以描述。然而要是数据点的分布有规律的偏离，则用曲线描绘数据点的变化也许更好些。例如，纯液体饱和蒸气压对温度的曲线情况就是如此。

采用回归分析的计算软件，将使得实验数据方程的拟合变得极为简便。如软件 Curve Expert，只要输入测量到的数据，计算机即可自动拟合，进行线形回归、多项式回归以及非线形回归，并能给出相关系数和图表。

其他如 MATLAB、SPSS 等软件中也有回归分析和作图等功能。

Ⅳ. 参考资料

1 Shoemaker D P, Garland C W, Nibler j W. Experiments in Physical Chemistry. New York: McGraw - Hill Book Company, 1989

2 宋清. 定量分析中的误差和数据评价. 北京：高等教育出版社，1984

3 Salzberg H W, Morrow J I, Cohen S R, Green M E. Physical Chemistry Laboratory: Principles and Experiments. New York: McMillan, 1978

第二部分　实　　验

A. 热　力　学

实验一　凝固点降低法测定摩尔质量

Ⅰ. 目的要求

一、通过本实验加深对稀溶液依数性质的理解；

二、掌握溶液凝固点的测量技术；

三、用凝固点降低法测定萘的摩尔质量。

Ⅱ. 基本原理

固体溶剂与溶液成平衡的温度称为溶液的凝固点。含非挥发性溶质的双组分稀溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点。凝固点降低是稀溶液依数性质的一种表现。当确定了溶剂的种类和数量后，溶剂凝固点降低值仅取决于所含溶质分子的数目。对于理想溶液，根据相平衡条件，稀溶液的凝固点降低与溶液成分关系由范特霍夫(van't Hoff)凝固点降低公式给出

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_f H_m(A)} \times \frac{n_B}{n_A + n_B} \qquad (\text{Ⅱ}-1-1)$$

式中 ΔT_f 为凝固点降低值；T_f^* 为纯溶剂的凝固点；$\Delta_f H_m(A)$ 为摩尔凝固热；n_A 和 n_B 分别为溶剂和溶质的物质的量。当溶液浓度很稀时，$n_B \leqslant n_A$，则

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_f H_m(A)} \times \frac{n_B}{n_A} = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_f H_m(A)} \times M_A m_B = K_f m_B \qquad (\text{Ⅱ}-1-2)$$

式中 M_A 为溶剂的摩尔质量；m_B 为溶质的质量摩尔浓度；K_f 即称为质量摩尔凝固点降低常数。

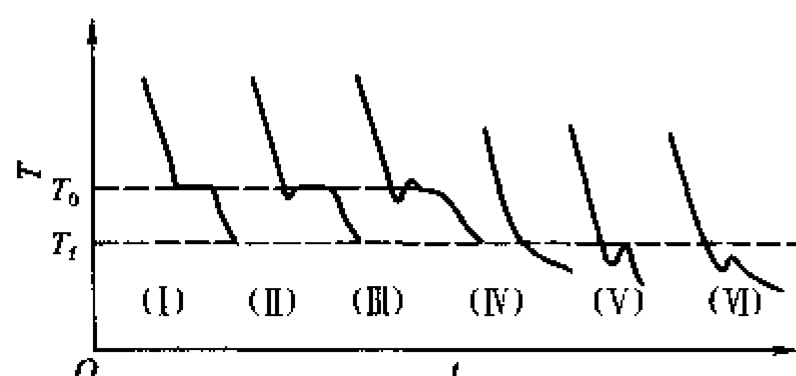
如果已知溶剂的凝固点降低常数 K_f，并测得此溶液的凝固点降低值 ΔT_f，以及溶剂和溶质的质量 m_A、m_B，则溶质的摩尔质量由下式求得

$$M_B = K_f \frac{m_B}{\Delta T_f m_A} \qquad (\text{Ⅱ}-1-3)$$

应该注意，如果溶质在溶液中有解离、缔合、溶剂化和配合物形成等情况时，不能简单地运用公式(Ⅱ-1-3)计算溶质的摩尔质量。显然，溶液凝固点降低法可用于溶液热力学性质的研究，例如电解质的电离度、溶质的缔合度、溶剂的渗透系数和活度系数等。

纯溶剂的凝固点是它的液相和固相共存时的平衡温度。若将纯溶剂逐步冷却，理论上其冷却曲线(或称步冷曲线)应如图Ⅱ－1－1(Ⅰ)所示。但实际过程中往往发生过冷现象，即在过冷而开始析出固体时，放出的凝固热才使体系的温度回升到平衡温度，待液体全部凝固后，温度再逐渐下降，其步冷曲线呈图Ⅱ－1－1(Ⅱ)的形状。过冷太甚，会出现如图Ⅱ－1－1(Ⅲ)的形状。

溶液凝固点的精确测量，难度较大。当将溶液逐步冷却时，其步冷曲线与纯溶剂不同，见图Ⅱ－1－1(Ⅳ)、(Ⅴ)、(Ⅵ)。由于溶液冷却时有部分溶剂凝固而析出，使剩余溶液的浓度逐渐增大，因而剩余溶液与溶剂固相的平衡温度也在逐渐下降，出现如图Ⅱ－1－1(Ⅳ)的形状。通常发生稍有过冷现象，则出现如图Ⅱ－1－1(Ⅴ)的形状，此时可将温度回升的最高值近似地作为溶液的凝固点。若过冷太甚，凝固的溶剂过多，溶液的浓度变化过大，则出现图Ⅱ－1－1(Ⅵ)的形状，测得的凝固点将偏低，影响溶质摩尔质量的测定结果。因此在测量过程中应该设法控制适当的过冷程度，一般可通过控制寒剂的温度、搅拌速度等方法来达到。



图Ⅱ－1－1　步冷曲线示意图

严格地说，纯溶剂和溶液的冷却曲线，均应通过外推法求得凝固点 T_f^* 和 T_f。如图Ⅱ－1－1(Ⅲ)曲线应以平台段温度为准。曲线(Ⅵ)则可以将凝固后固相的冷却曲线向上外推至与液相段相交，并以此交点温度作为凝固点。有关讨论还可参见实验六。

Ⅲ. 仪器　试剂

凝固点测定仪	1套	烧杯(1 000 mL)	1只
数字式贝克曼温度计	1台	压片机	1台
水银温度计(分度值0.1℃)	1支	环已烷(分析纯)	
酒精温度计	1支	萘(分析纯)	
移液管(25 mL)	1支	碎冰	

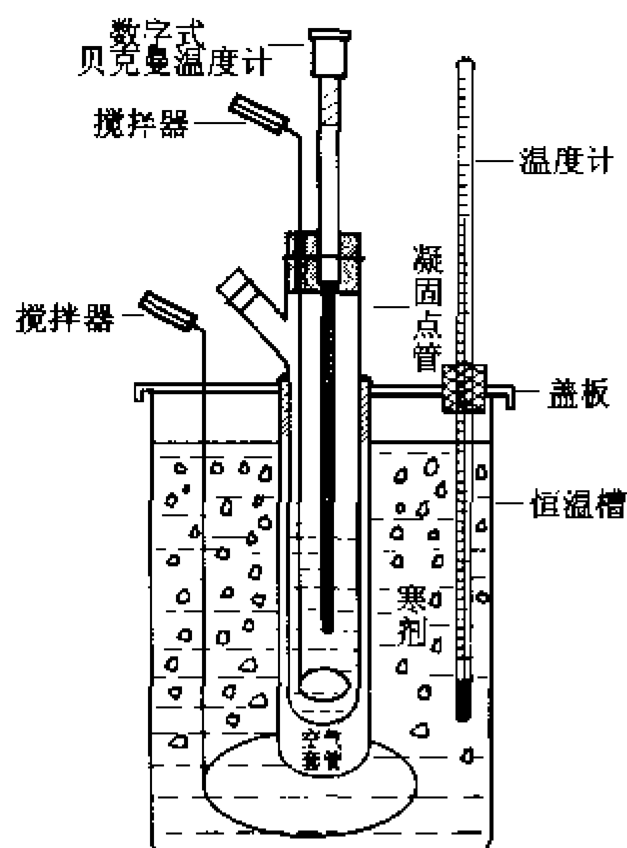
Ⅳ. 实验步骤

一、仪器安装

按图Ⅱ－1－2将凝固点测定仪安装好。凝固点管、数字式贝克曼温度计探头及搅棒均须清洁和干燥，防止搅拌时搅棒与管壁或温度计相摩擦。有关数字式贝克曼温度计的使用参见本书的仪器三章节。

二、调节寒剂的温度

调节冰水的量使寒剂的温度为3.5℃左右(寒剂的温度以不低于所测溶液凝固点3℃为宜)。



图Ⅱ-1-2　凝固点测定仪示意图

实验时寒剂应经常搅拌并间断地补充少量的碎冰，使寒剂温度基本保持不变。

三、溶剂凝固点测定

用移液管准确吸取 25 mL 环己烷，加入凝固点管中，加入的环己烷要足够浸没贝克曼温度计的探头，但也不要太多，注意不要将环己烷溅在管壁上。塞紧软木塞，以避免环己烷挥发。记下溶剂温度。

先将盛有环己烷的凝固点管直接插入寒剂中，上下移动搅拌棒，使溶剂逐步冷却，当有固体析出时，从寒剂中取出凝固点管，将管外冰水擦干，插入空气套管中，缓慢而均匀地搅拌之（约每秒一次）。观察贝克曼温度计读数，直至温度稳定，此乃环己烷的近似凝固点。

取出凝固点管，用手温热之，使管中的固体完全融化。再将凝固点管直接插入寒剂中缓慢搅拌，使溶剂较快地冷却。当溶剂温度降至高于近似凝固点 0.5 ℃时迅速取出凝固点管，擦干后插入空气套管中，并缓慢搅拌（每秒一次），使环己烷温度均匀地逐渐降低。当温度低于近似凝固点 0.2～0.3 ℃时应急速搅拌（防止过冷超过 0.5 ℃），促使固体析出。当固体析出时，温度开始上升，立即改为缓慢搅拌，连续记录温度回升后贝克曼温度计的读数，直至稳定。此即为环己烷的凝固点。重复测定三次，要求溶剂凝固点的绝对平均误差小于±0.003 ℃。

四、溶液凝固点的测定

取出凝固点管，使管中的环己烷融化。自凝固点管的支管加入事先压成片状、并已精确称量的萘（所加的量约使溶液的凝固点降低 0.5℃左右）。测定该溶液凝固点的方法与纯溶剂相同，先测近似凝固点，再精确测定之。但溶液的凝固点是取过冷后温度回升所达到的最高温度。重复测定三次，要求其绝对平均误差小于±0.003 ℃。

Ⅴ．数据处理

一、用 $\rho_t/\mathrm{g\cdot cm^{-3}} = 0.7971 - 0.8879\times10^{-3}\,t/℃$ 计算室温 t 时环己烷密度，然后算出所取

的环己烷的质量 m_A。

二、由测定的纯溶剂、溶液凝固点 T_f^*、T_f，计算萘的摩尔质量，并判断萘在环己烷中的存在形式。

Ⅵ．评注启示

一、"凝固点降低法测定摩尔质量"是有近百年历史的经典实验，它不仅是一种比较简便和准确的测量溶质摩尔质量的方法，而且在溶液热力学研究和实际应用上都有重要的意义，因此迄今为止几乎所有重要的物理化学实验教科书中都有这个实验。

二、严格而论，由于测量仪器的精密度限制，被测溶液的浓度并非符合假定的要求，此时所测得的溶质摩尔质量将随溶液浓度的不同而变化。为了获得比较准确的摩尔质量数据，常用外推法，即以所测的摩尔质量为纵坐标，以溶液浓度为横坐标，外推至溶液浓度为零时，从而得到比较准确的摩尔质量数值。

三、市售的分析纯环己烷一般会吸收空气中的水蒸气，并含有微量的杂质，因此实验前需用高效精馏柱蒸馏精制，并用5A分子筛进行干燥。否则会使纯溶剂凝固点测量值偏低。而且，高温高湿季节不宜安排本实验，因水蒸气容易进入测量体系，影响测量结果。

四、本实验测量的成败关键是控制过冷程度和搅拌速度。理论上，在恒压条件下，纯溶剂体系只要两相平衡共存就可达到平衡温度。但实际上，只有固相充分分散到液相中，也就是固液两相的接触面相当大时，平衡才能达到。如凝固点管置于空气套管中，温度不断降低达到凝固点后，由于固相是逐渐析出的，此时若凝固热放出速率小于冷却用寒剂所吸收的热量，则体系温度将继续降低，产生过冷现象。这时应控制过冷程度，采取突然搅拌的方式，使骤然析出的大量微小结晶得以保证两相的充分接触，从而测得固液两相共存的平衡温度。为判断过冷程度，本实验先测近似凝固点；为使过冷状况下大量微晶析出，本实验规定了搅拌方式。对于两组分的溶液体系，由于凝固的溶剂量多少将会直接影响溶液的浓度，因此控制过冷程度和确定搅拌速率就更为重要。

Ⅶ．提问思考

一、在冷却过程中，凝固点管管内液体有哪些热交换存在？它们对凝固点的测定有何影响？

二、当溶质在溶液中有解离、缔合、溶剂化和形成配合物时，测定的结果有何意义？

三、加入溶剂中溶质的量应如何确定？加入量过多或太少将会有何影响？

四、估算实验测量结果的误差，说明影响测量结果的主要因素。

Ⅷ．参考资料

1　傅献彩，沈文霞，姚天扬编．物理化学上册．第四版．北京：高等教育出版社，1990：271

2　Daniels F, Alberty R A, Williams J W, Cornwell C D, Bender P, Harriman J E. Experimental Physical Chemistry. 7th edn. New York: McGraw　Hill, Inc. 1975:87

3　陈武锋，陈铭之，龚桦，郑国康．凝固点降低法测摩尔质量实验方法的改进．见：理科化学教材编审委员会物理化学编审组．物理化学教学文集．北京：高等教育出版社，1986：216

实验二　纯液体饱和蒸气压的测量

Ⅰ. 目的要求

一、明确纯液体饱和蒸气压的定义和气液两相平衡的概念，深入了解纯液体饱和蒸气压和温度的关系——克劳修斯－克拉贝龙方程式；

二、用数字式真空计测定不同温度下环己烷的饱和蒸气压。初步掌握低真空实验技术；

三、学会用图解法求被测液体在实验温度范围内的平均摩尔汽化热与正常沸点。

Ⅱ. 基本原理

在一定温度下，与纯液体处于平衡状态时的蒸气压力，称为该温度下的饱和蒸气压。这里的平衡状态是指动态平衡。在某一温度下，被测液体处于密闭真空容器中，液体分子从表面逃逸成蒸气，同时蒸气分子因碰撞而凝结成液相，当两者的速率相同时，就达到了动态平衡，此时气相中的蒸气密度不再改变，因而具有一定的饱和蒸气压。

纯液体的蒸气压是随温度变化而改变的，它们之间的关系可用克劳修斯－克拉贝龙（Clausius－Clapeyron）方程式来表示：

$$\frac{\mathrm{d}\ln\{p^*/[p]\}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}}{RT^2} \qquad (Ⅱ-2-1)$$

式中 p^* 为纯液体温度 T 时的饱和蒸气压；T 为热力学温度；$\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}$ 为液体摩尔汽化热；R 为摩尔气体常数。如果温度的变化范围不大，$\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}$ 视为常数，可当作平均摩尔汽化热。将（Ⅱ－2－1）式积分得：

$$\ln\{p^*/[p]\}=\frac{-\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}}{RT}+c \qquad (Ⅱ-2-2)$$

式中 c 为积分常数，此数与压力 p^* 的单位有关。

由（Ⅱ－2－2）式可知，在一定温度范围内，测定不同温度下的饱和蒸气压，以 $\ln\{p^*/[p]\}$ 对 $1/T$ 作图，可得一直线。由该直线的斜率可求得实验温度范围内液体的平均摩尔汽化热 $\Delta_{\mathrm{vap}}\overline{H}_{\mathrm{m}}$。当外压为 101.325 kPa 时，液体的蒸气压与外压相等时的温度称为该液体的正常沸点。从图中也可求得其正常沸点。

测定饱和蒸气压常用的方法有动态法、静态法和饱和气流法等。本实验采用静态法，即将被测物质放在一个密闭的体系中，在不同温度下直接测量其饱和蒸气压，在不同外压下测量相应的沸点。此法适用于蒸气压比较大的液体。

Ⅲ. 仪器　试剂

蒸气压测定装置	1套	真空泵	1台
数字式气压计	1台	电加热器	1只
温度计	2支	数字式真空计	1台

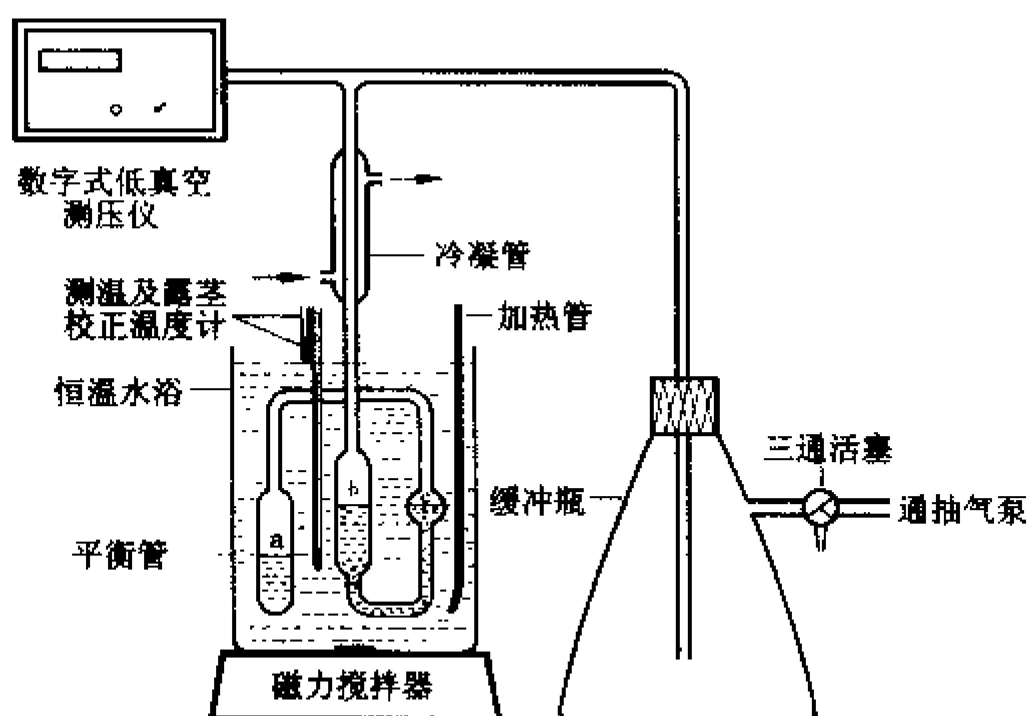
磁力搅拌器　　　　　　　　　　　1台　　　　环己烷(分析纯)

Ⅳ. 实验步骤

一、按仪器装置图(如图Ⅱ-2-1所示)接好测量线路

所有接口必须严密封闭。平衡管由三根相连通的玻璃管 a、b 和 c 组成,a 管中储存被测液体,b 和 c 中也有相同液体在底部相连。当 a、c 管的上部纯粹是待测液体的蒸气,而 b 与 c 管中的液面在同一水平时,则表示在 c 管液面上的蒸气压与加在 b 管液面上的外压相等。此时液体的温度即为体系的气液平衡温度,亦即沸点。

平衡管中的液体可用下法装入:先将平衡管取下洗净,烘干,然后烤烘(可用煤气灯)a 管,赶走管内空气,速将液体自 b 管的管口灌入,冷却 a 管,液体即被吸入。反复二、三次,使液体灌至 a 管高度的三分之二为宜,然后接在装置上。



图Ⅱ-2-1　纯液体饱和蒸气压测定装置示意图

二、系统检漏

缓慢旋转三通活塞,使系统通大气。开启冷却水,接通电源,使真空泵正常运转4~5 min后,调节活塞使系统减压(注意!旋转活塞必须用力均匀,缓慢,同时注视真空计),至余压大约为 1×10^4 Pa后关闭活塞,此时系统处于真空状态。如果在数分钟内真空计示值基本不变,表明系统不漏气。若系统漏气则应分段检查,直至不漏气才可进行下一步实验。

三、测定不同温度下液体的饱和蒸气压

转动三通活塞使系统与大气相通。开动搅拌器,并将水浴加热。随着温度逐渐上升,平衡管中有气泡逸出。继续加热至正常沸点之上大约5℃左右。保持此温度数分钟,将平衡管中的空气赶净。

1. 测定大气压力下的沸点

测定前须正确读取大气压数据。有关气压计的使用及校正方法见仪器一。

系统空气被赶净后,停止加热。让温度缓慢下降,c 管中的气泡将逐渐减少直至消失。c 管

液面开始上升而 b 管液面下降。严密注视两管液面,一旦两液面处于同一水平时,记下此时的温度。细心而快速转动三通活塞,使系统与泵略微连通。既要防止空气倒灌,也应避免系统减压太快。

重复测定三次。结果应在测量允许误差范围内。

2. 测定不同温度下纯液体的饱和蒸气压

在大气压力下测定沸点之后,旋转三通活塞,使系统慢慢减压。减至压差约为 4×10^3 Pa 时,平衡管内液体又明显汽化,不断有气泡逸出。(注意勿使液体沸腾!)随着温度下降,气泡再次减少直至消失。同样等 b、c 两管液面相平时,记下温度和真空计读数。再次转动三通活塞,缓慢减压。减压幅度同前,直至烧杯内水浴温度下降至 50 ℃左右。停止实验,再次读取大气压力。

Ⅴ. 数据处理

一、自行设计实验数据记录表,正确记录全套原始数据并可填入演算结果。

二、温度的正确测量是本实验的关键之一。温度计必须作露茎校正,详见技术第一章第Ⅲ二节。

三、以蒸气压 p^* 对温度 T 作图。

四、从 $p^* - T$ 曲线中均匀读取 10 个点,列出相应的数据表,然后绘出 $\ln\{p^*/[p]\}$ 对 $1/T$ 的直线图。由直线斜率计算出被测液体在实验温度区内的平均摩尔汽化热。

五、由曲线求得样品的正常沸点,并与文献值比较。

六、文献值参见实验八表Ⅱ-8-1。

Ⅵ. 评注启示

一、本实验数据处理较为繁复,可用计算机拟合处理,并与上述作图计算所得结果进行比较。

二、实验测得的平均摩尔汽化热数据可直接用于实验八"气-液色谱法测定非电解质溶液的热力学函数"。这样可以培养学生对自己所测数据的责任心。在实际教学安排中,由两个学生组成一组,在 8 h 的教学时间里合作完成这两个实验。经验证明,这将较大地激起学生学习的积极性。

三、实验注意点

1. 测定前,必须将平衡管 a、b 中的空气驱赶净。在常压下利用水浴加热被测液体;使其温度控制在高于该液体正常沸点 3～5℃,持续约 5 min。让其自然冷却,读取大气压下的沸点。再次加热并进行测定。如果数据偏差在正常误差范围内,可认为空气已被赶净。注意切勿过分加热,否则蒸气来不及冷凝就进入抽气泵,或者会因冷凝在 b 管中的液体过多,而影响下一步实验。

2. 冷却速率不宜太快,一般控制在每分钟下降 0.5 ℃左右,如果冷却太快,测得的温度将偏离平衡温度。因为被测气体内外以及水银温度计本身都存在着温度滞后效应。

3. 整个实验过程中,要严防空气倒灌,否则,实验要重做。为了防止空气倒灌,在每次读取平衡温度和平衡压力数据后,应立即加热同时缓慢减压。

4. 在停止实验时,应缓慢地先将三通活塞打开,使系统通大气,再使抽气泵通大气(防止泵

中的油倒灌），然后切断电源，最后关闭冷却水，使实验装置复原。为使系统通入大气或使系统减压以缓慢速度进行，可将三通活塞通大气的管子拉成尖口。

Ⅶ．提问思考

一、压力和温度的测量都有随机误差，试导出 $\Delta_{vap}\overline{H}_m$ 的误差传递表达式。

二、用此装置可以很方便地研究各种液体，如苯、二氯乙烯、四氯化碳、水、正丙醇、异丙醇、丙酮和乙醇等，这些液体中很多是易燃的，在加热时应该注意什么问题？

Ⅷ．参考资料

1 傅献彩，沈文霞，姚天扬编．物理化学上册．第四版．北京：高等教育出版社，1990：144

2 John M 怀特著．物理化学实验．钱三鸿，吕颐康译．北京：人民教育出版社，1981：207

3 Daniels F，Alberty R A，Williams J W，Cornwell C D，Bender P，Harriman J E．Experimental Physical Chemistry．7th edn．New York：McGraw－Hill，Inc．，1975：48

实验三　分解反应平衡常数的测定

Ⅰ．目的要求

一、用静态平衡压力的方法测定一定温度下氨基甲酸铵的分解压力，并求出分解反应的平衡常数；

二、了解温度对反应平衡常数的影响，由不同温度下平衡常数的数据，计算等压反应热效应 $\Delta_r H_m^{\ominus}$、标准反应吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和标准熵变 $\Delta_r S_m^{\ominus}$；

三、学会低真空实验技术。

Ⅱ．基本原理

氨基甲酸铵是合成尿素的中间产物，很不稳定，易发生如下分解反应：



$$NH_2COONH_4(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

该反应是可逆的多相反应，若不将分解产物从体系中移走，则很容易达到平衡。在压力不太大时气体的逸度近似为 1，且纯固态物质的活度为 1，所以分解反应的平衡常数 K_p 为：

$$K_p = p_{NH_3}^2 \cdot p_{CO_2} \qquad (Ⅱ-3-1)$$

式中 p_{NH_3}、p_{CO_2} 分别为平衡时 NH_3、CO_2 的分压。又因固体氨基甲酸铵的蒸气压可以忽略，故体系的总压 $p_{总}$ 为：

$$p_{总} = p_{NH_3} + p_{CO_2}$$

从分解反应式可知：

$$p_{NH_3} = 2p_{CO_2}$$

则有：

$$p_{NH_3}=\frac{2}{3}p_{总};\quad p_{CO_2}=\frac{1}{3}p_{总}$$

$$K_p=\left(\frac{2}{3}p_{总}\right)^2\cdot\left(\frac{1}{3}p_{总}\right)=\frac{4}{27}p_{总}^3 \qquad (\text{Ⅱ}-3-2)$$

可见，当体系达到平衡后，只要测量其平衡总压，便可求得实验温度下的平衡常数 K_p。

温度对平衡常数的影响如下式表示：

$$\frac{\mathrm{d}\ln(K_p/[K_p])}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \qquad (\text{Ⅱ}-3-3)$$

式中 $[K_p]$ 是 K_p 的量纲，T 为热力学温度，$\Delta_r H_m^\ominus$ 为等压反应热效应。若温度变化范围不大，$\Delta_r H_m^\ominus$ 可视为常数。将式（Ⅱ－3－3）积分，得：

$$\ln K_p=-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT}+c \qquad (\text{Ⅱ}-3-4)$$

以 $\lg(K_p/[K_p])$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，应为一直线，其斜率为 $\frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{2.303R}$，由此可求得 $\Delta_r H_m^\ominus$。

由某温度下的平衡常数，可按下式算出该温度下的标准反应吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln(K_p/[K_p]) \qquad (\text{Ⅱ}-3-5)$$

式中摩尔气体常数 $R=8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。

利用实验温度范围内的分解反应的平均等压热效应和某温度下的标准吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$，可近似地算出该温度下的标准熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$

$$\Delta_r S_m^\ominus=\frac{\Delta_r H_m^\ominus-\Delta_r G_m^\ominus}{T} \qquad (\text{Ⅱ}-3-6)$$

Ⅲ. 仪器　试剂

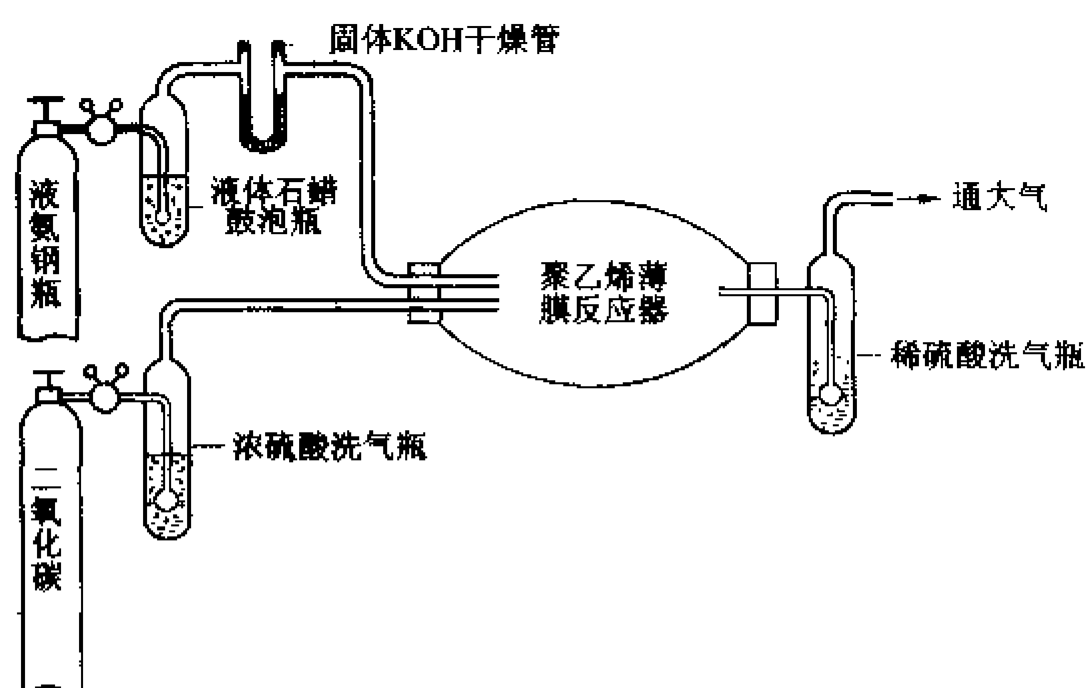
数字式压力计	1台	恒温水浴	1套
等压计	1个	样品管	1个
缓冲瓶	1个	三通真空活塞	2个
真空泵	1套	硅油；氨基甲酸铵（自制）	

氨基甲酸铵的制备方法：干燥的氨和干燥的二氧化碳接触后，只生成氨基甲酸铵。如果有水存在，还会生成碳酸铵或碳酸氢铵。因此原料气和反应体系必须事先干燥。此外，生成的氨基甲酸铵极易在反应容器的壁上形成一层黏附力很强的致密层，很难将其剥离，故反应容器选用聚乙烯薄膜袋，反应后只要对其揉搓，即可得到白色粉末状的氨基甲酸铵产品。自制反应装置如图Ⅱ－3－1所示。

操作步骤：先开启 CO_2 钢瓶，控制 CO_2 流量不要太大，在浓硫酸洗气瓶中可看到正常鼓泡；然后开启 NH_3 钢瓶，使 NH_3 流量比 CO_2 大一倍，可从液体石蜡鼓泡瓶中的气泡估计其流量。如果 CO_2 和 NH_3 的配比适当，反应又很完全（从反应器表面能感到温热），可由尾气鼓泡瓶看出此时尾气的流量接近于零。通气约 1 h，能得到 200～400 g 白色粉末状氨基甲酸铵产品，装瓶备用。

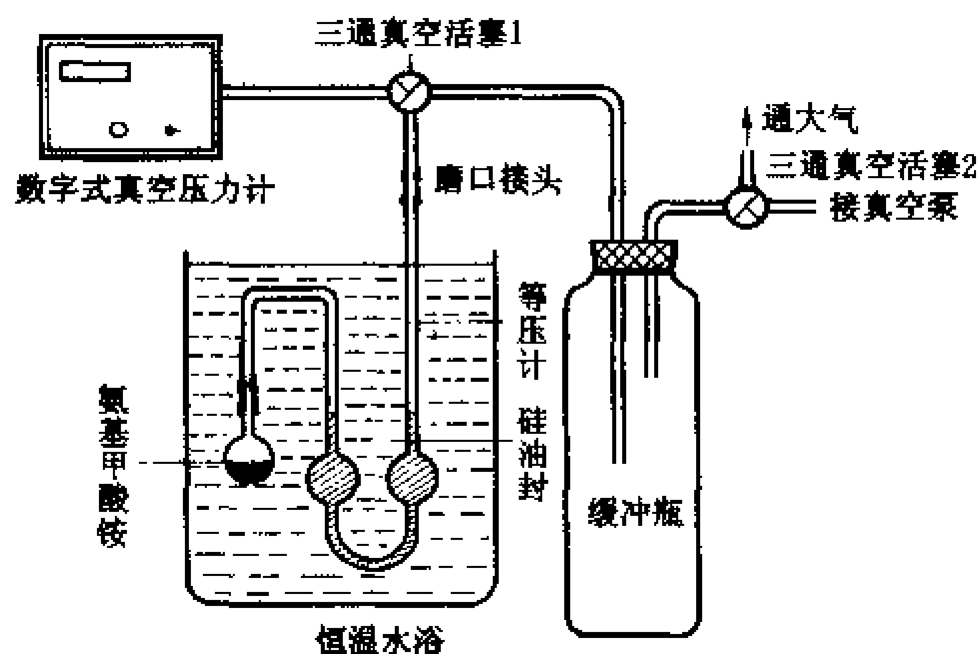
Ⅳ. 实验步骤

一、测量装置安装



图Ⅱ-3-1 自制氨基甲酸铵反应装置示意图

按图Ⅱ-3-2所示测量装置，将干燥并装有硅油的等压计和干燥并装有氨基甲酸铵样品管安装好，样品管和等压计用乳胶管连接，两端用铅丝扎紧在玻璃管上。



图Ⅱ-3-2 静态平衡压力法测定分解压力装置示意图

二、测量

1. 调节恒温浴温度为25 ℃，旋转活塞1处于三通状态，缓慢旋转活塞2使真空泵与系统连通，对系统缓缓抽气，约10 min，直至排尽系统内空气。旋转活塞2使真空泵与大气连通，与系统隔开，停泵。

2. 缓慢旋转活塞2，使空气缓缓放入系统，直至等压计U形管两臂的硅油面平齐，立即关闭活塞。仔细观察硅油面，设法保持硅油面平齐不变。待硅油面不再随时间而发生变化(一般要求保持10 min)时，可认为体系已处于平衡状态，读取数字式真空压力计读数、大气压力及恒温浴温度。恒温浴精度应能达到±0.1 ℃。

3. 提高恒温浴温度至30 ℃，按上述方法再次测量。然后依次分别测定35 ℃、40 ℃、45 ℃

时的分解压力。

4. 测量完毕后，旋转活塞1，使等压计与系统其他部分隔开。然后开动真空泵抽去压力计和管道内的气体，再旋转活塞2使真空泵与大气接通，停泵。

Ⅴ. 数据处理

1. 将所测的分解压进行校正，计算分解反应的平衡常数 K_p。并将所测的分解压与文献值进行对照。

2. 以 $\lg(K_p/[K_p])$ 对 $1/T$ 作图，计算氨基甲酸铵分解反应的平均等压反应热效应 $\Delta_r H_m^{\ominus}$。

3. 计算25 ℃时氨基甲酸铵分解反应的标准吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和标准熵变 $\Delta_r S_m^{\ominus}$。

氨基甲酸铵分解压文献值[1]：

恒温温度/℃	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00	50.00
分解压/mmHg*	88.0	128.0	178.5	247.0	340.0	472.0

* 压力单位可按附录五表Ⅴ－5－2所列因子换算。

Ⅵ. 评注启示

一、等压计的封闭液，过去一般采用水银或液体石蜡，但水银污染环境；而液体石蜡本身有一定蒸气压，会影响测量结果，故本实验采用蒸气压极小的硅油做封闭液。

二、由上述的氨基甲酸铵分解压文献数据可知，温度对分解压的影响是很大的，因此实验中必须仔细控制分解反应的温度，一般要求准确到±0.1℃。数据表明，温度越高，温度波动对分解压测量的影响越大。

三、用真空泵对系统抽气时，因为氨有腐蚀性，同时当氨与二氧化碳一起吸入泵内时将会生成凝结物，以致损坏泵及泵油，因此在真空泵前应装吸附浓硫酸的硅胶的干燥塔，用来吸收氨。

Ⅶ. 提问思考

一、试述本实验测量装置的检测方法。

二、当将空气缓缓放入系统时，如放入的空气过多，将有何现象出现，怎样克服？

三、本实验和纯液体的饱和蒸气压实验都使用等压计，测定的体系和测定的方法有何区别？

Ⅷ. 参考资料

1 Joncich M J, Solka B H, Bower J E. J Chem Edu. 1967(44):598

2 东北师范大学等校编. 物理化学实验. 第二版. 北京：高等教育出版社，1989：126

实验四 燃烧热的测定

Ⅰ. 目的要求

一、掌握燃烧热的定义，了解恒压燃烧热与恒容燃烧热的差别及相互关系；

二、熟悉热量计中主要部件的原理和作用，掌握氧弹热量计的实验技术；

三、用氧弹热量计测定苯甲酸和蔗糖的燃烧热；

四、学会雷诺图解法校正温度改变值。

Ⅱ．基本原理

一、燃烧与量热

根据热化学的定义，1 mol 物质完全氧化时的反应热称作燃烧热。所谓完全氧化，对燃烧产物有明确的规定。如有机化合物中的碳氧化成一氧化碳不能认为是完全氧化，只有氧化成二氧化碳才是完全氧化。

燃烧热的测定，除了有其实际应用价值外，还可以用于求算化合物的生成热、键能等。

量热法是热力学的一种基本实验方法。在恒容或恒压条件下可以分别测得恒容燃烧热 Q_V 和恒压燃烧热 Q_p。由热力学第一定律可知，Q_V 等于体积内能变化 ΔU；Q_p 等于其焓变 ΔH。若把参加反应的气体和反应生成的气体都作为理想气体处理，则它们之间存在以下关系：

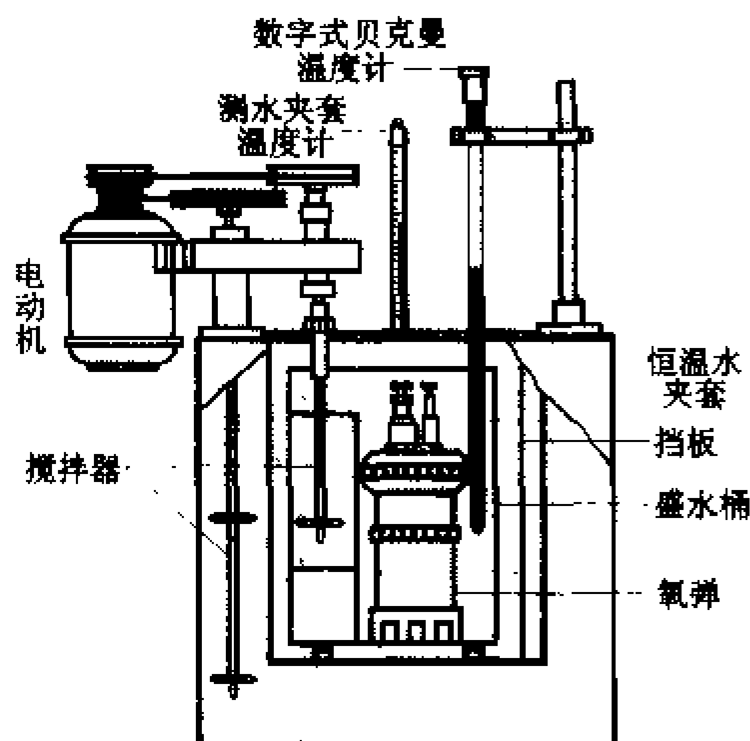
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \qquad (Ⅱ-4-1a)$$

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT \qquad (Ⅱ-4-1b)$$

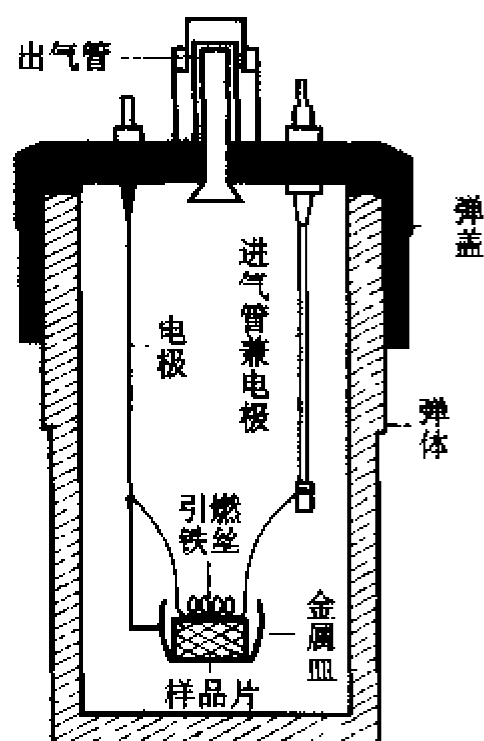
式中 Δn 为反应前后反应物和生成物中气体的物质的量之差；R 为摩尔气体常数；T 为反应时的热力学温度。

热量计的种类很多，本实验所用的氧弹热量计是一种环境恒温式的热量计。其他类型的热量计可参阅技术第一章第Ⅳ节。

氧弹热量计测量装置如图Ⅱ－4－1 所示。图Ⅱ－4－2 是氧弹的剖面图。



图Ⅱ－4－1　氧弹热量计测量装置示意图



图Ⅱ－4－2　氧弹剖面图

二、氧弹热量计

氧弹热量计的基本原理是能量守恒定律。样品完全燃烧后所释放的能量使得氧弹本身及其周围的介质和热量计有关附件的温度升高，则测量介质在燃烧前后体系温度的变化值，就可求算

该样品的恒容燃烧热。其关系式如下：

$$-\frac{m_{样}}{M}Q_V - l \cdot Q_l = (m_{水}C_{水} + C_{计})\Delta T \qquad (Ⅱ-4-2)$$

式中 $m_{样}$和M 分别为样品的质量和摩尔质量；Q_V为样品的恒容燃烧热；l 和 Q_l是引燃用铁丝的长度和单位长度燃烧热；$m_{水}$和 $C_{水}$是以水作为测量介质时，水的质量和比热容；$C_{计}$称为热量计的水当量，即除水之外，热量计升高 1 ℃ 所需的热量；ΔT 为样品燃烧前后水温的变化值。

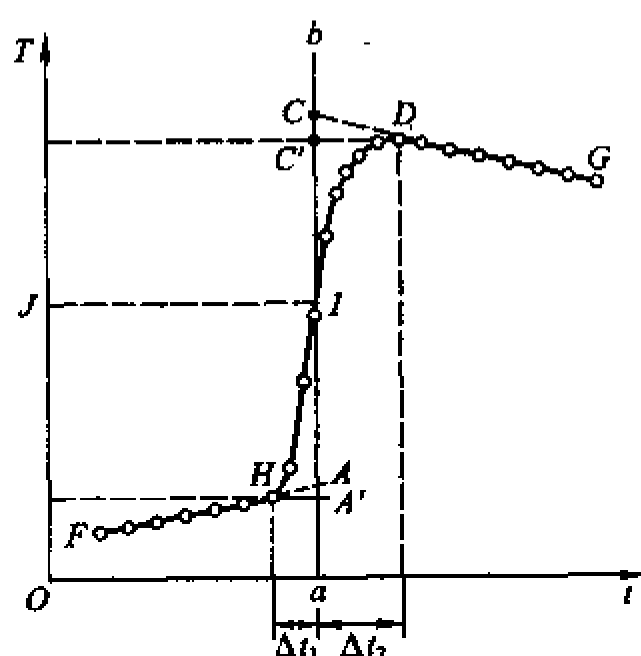
为了保证样品完全燃烧，氧弹中须充以高压氧气或其他氧化剂。因此氧弹应有很好的密封性能，耐高压且耐腐蚀。氧弹应放在一个与室温一致的恒温套壳中。盛水桶与套壳之间有一个高度抛光的挡板，以减少热辐射和空气的对流。

二、雷诺温度校正图

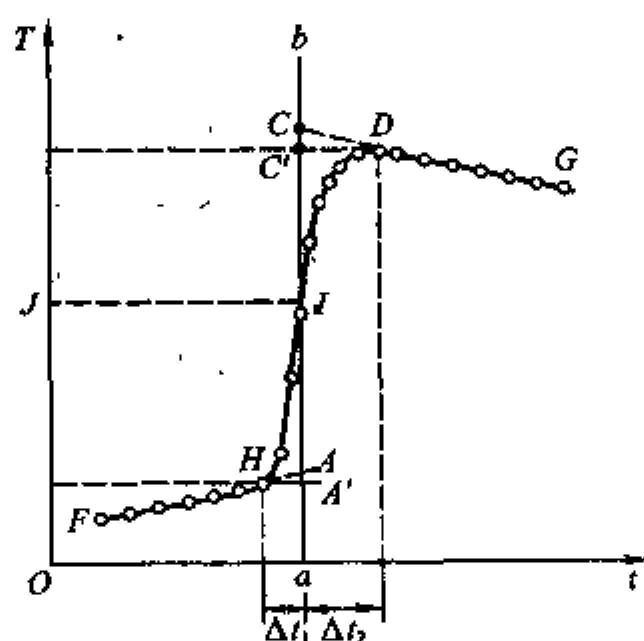
实际上，热量计与周围环境的热交换无法完全避免，它对温度测量值的影响可用雷诺(Renolds)温度校正图校正。具体方法为：称取适量待测物质，估计其燃烧后可使水温上升 1.5～2.0℃。预先调节水温使其低于室温 1.0℃左右。按操作步骤进行测定，将燃烧前后观察所得的一系列水温和时间关系作图。可得如图Ⅱ－4－3 所示的曲线。图中 H 点意味着燃烧开始，热传入介质；D 点为观察到的最高温度值；从相当于室温的 J 点作水平线交曲线于 I，过 I 点作垂线 ab，再将 FH 线和 GD 线分别延长并交 ab 线于 A、C 两点，其间的温度差值即为经过校正的 ΔT。图中 AA'为开始燃烧到体系温度上升至室温这一段时间 Δt_1内，由环境辐射和搅拌引进的能量所造成的升温，故应予以扣除。CC'是由室温升高到最高点 D 这一段时间 Δt_2内，热量计向环境的热漏造成的温度降低，计算时必须考虑在内。故可认为，AC 两点的差值较客观地表示了样品燃烧引起的升温数值。

在某些情况下，热量计的绝热性能良好，热漏很小，而搅拌器功率较大，不断引进的能量使得曲线不出现极高温度点，如图Ⅱ－4－4 所示。其校正方法与前述相似。

本实验采用数字式精密温差测量仪来测量温度差。其工作原理及使用方法请参阅仪器三。



图Ⅱ－4－3　绝热稍差情况下的雷诺温度校正图



图Ⅱ－4－4　绝热良好情况下的雷诺温度校正图

Ⅲ. 仪器 试剂

氧弹热量计	1套	万用表	1个
数字式精密温差测量仪	1台	案秤(10 kg)	1台
氧气钢瓶	1只	温度计(0～50℃)	1支
氧气减压阀	1只	小台钟	1只
压片机	1台	烧杯(1000 mL)	1只
电炉(500 W)	1个	药物天平	1台
塑料桶	1个	引燃专用铁丝	
直尺	1把	苯甲酸(分析纯)	
剪刀	1把	蔗糖(分析纯)	

Ⅳ. 实验步骤

一、测定热量计的水当量

1. 样品制作

用药物天平称取大约0.95 g左右的苯甲酸,在压片机上稍用力压成圆片。用镊子将样品在干净的称量纸上轻击二、三次,除去表面粉末后再用分析天平精确称量。

2. 装样并充氧气

拧开氧弹盖,将氧弹内壁擦干净,特别是电极下端的不锈钢丝更应擦干净。搁上金属小器皿,小心将样品片放置在小器皿中部。剪取18 cm长的引燃铁丝,在直径约3 mm的铁钉上,将引燃铁丝的中段绕成螺旋形约5～6圈。将螺旋部分紧贴在样品片的表面,两端如图Ⅱ-4-2所示固定在电极上。注意引燃铁丝不能与金属器皿相接触。用万用电表检查两电极间电阻值,一般应不大于20 Ω。旋紧氧弹盖,卸下进气管口的螺栓,换接上导气管接头。导气管的另一端与氧气钢瓶上的减压阀连接。打开钢瓶阀门,向氧弹中充入2 MPa的氧气。钢瓶和气体减压阀的使用方法分别参见绪论第二节和仪器二。

旋下导气管,关闭氧气瓶阀门,放掉氧气表中的余气。将氧弹的进气螺栓旋上,再次用万用表检查两电极间的电阻。如阻值过大或电极与弹壁短路,则应放出氧气,开盖检查。

3. 测量

用案秤准确称取已被调节到低于室温1.0 ℃的自来水3 kg于盛水桶内。将氧弹放入水桶中央,装好搅拌马达,把氧弹两电极用导线与点火变压器相连接,盖上盖子后,先将数字式精密温差测量仪的探头插入恒温水夹套中测出环境温度(即雷诺温度校正图中的J点),然后将其插入系统。开动搅拌马达,待温度稳定上升后,每隔1 min读取一次温度(准确读至0.001 ℃)。10～12 min后,按下变压器上电键通电4～5 s点火。自按下电键后,温度读数改为每隔15 s一次,直至两次读数差值小于0.005 ℃,读数间隔恢复为1 min一次,继续10～12 min后方可停止实验。

关闭电源后,取出数字式精密温差测量仪的探头,再取出氧弹,打开氧弹出气口放出余气。旋开氧弹盖,检查样品燃烧是否完全。氧弹中应没有明显的燃烧残渣。若发现黑色残渣,则应重做实验。测量未燃烧的铁丝长度,并计算实际燃烧掉的铁丝长度。最后擦干氧弹和盛水桶。

样品点燃及燃烧完全与否,是本实验最重要的一步。

二、蔗糖的燃烧热测定

称取 1.5 g 左右的蔗糖，按上述方法进行测定。

Ⅴ. 数据处理

一、苯甲酸的燃烧热为 $-26\ 460\ \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$，引燃铁丝的燃烧热值为 $-2.9\ \text{J}\cdot\text{cm}^{-1}$。

二、作苯甲酸和蔗糖燃烧的雷诺温度校正图，由 ΔT 计算水当量和萘的恒容燃烧热 Q_V，并计算其恒压燃烧热 Q_p。

三、根据所用仪器的精度，正确表示测量结果，并指出最大测量误差所在。

四、文献值

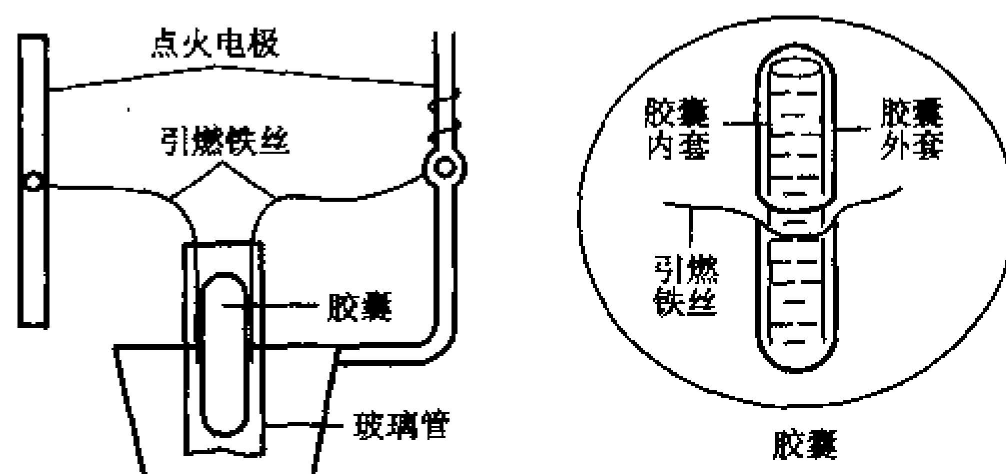
恒压燃烧焓	$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	测定条件
苯甲酸	-771.24	-3 226.9	26 460	$p^\ominus$，20 ℃
蔗糖	-1 348.7	-5 643	-16 486	$p^\ominus$，25 ℃
萘	-1 231.8	-5 153.8	-40 205	$p^\ominus$，25 ℃

Ⅵ. 评注启示

一、氧弹热量计是一种较为精确的经典实验仪器，在生产实际中仍广泛用于测定可燃物的热值。

有些精密的测定，需对实验用的氧气中所含氮气的燃烧值作校正。为此，可预先在氧弹中加入 5 mL 蒸馏水。燃烧后，将所生成的稀 HNO_3 溶液倒出，再用少量蒸馏水洗涤氧弹内壁，一并收集到 150 mL 锥形瓶中，煮沸片刻，用酚酞作指示剂，以 $0.100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液标定。每毫升碱液相当于 5.98 J 的热值。这部分热能应从总的燃烧热中扣除。

二、本实验装置也可用来测定可燃液体样品的燃烧热。以药用胶囊作为样品管，并用内径比胶囊外径大 0.5～1.0 mm 的薄壁软玻璃管套住，装样示意如图Ⅱ-4-5。胶囊的平均燃烧热值应预先标定以便扣除。



图Ⅱ-4-5　胶囊套于玻璃管装样示意图

三、若用本实验装置测出苯、环己烯和环己烷的燃烧热，则可求算苯的共振能。苯、环己烯

和环己烷三种分子都含有碳六元环，环己烷和环己烯的燃烧热焓 ΔH 的差值 ΔE 与环己烯上的孤立双键结构相关，它们之间存在下述关系：

$$|\Delta E| = |\Delta H_{环己烷}| - |\Delta H_{环己烯}| \qquad (\text{II}-4-3)$$

如将环己烷与苯的经典定域结构相比较，两者燃烧热焓的差值似乎应等于 $3\Delta E$，但事实证明：

$$|\Delta H_{环己烷}| - |\Delta H_{苯}| > 3|\Delta E|$$

显然，这是因为共轭结构导致苯分子的能量降低，其差额正是苯分子的共轭能 E，即满足：

$$|\Delta H_{环己烷}| - |\Delta H_{苯}| - 3|\Delta E| = E \qquad (\text{II}-4-4)$$

将（Ⅱ－4－3）式代入（Ⅱ－4－4）式，再根据 $\Delta H = Q_p = Q_V + \Delta nRT$，经整理可得到苯的共轭能与恒容燃烧热的关系式：

$$E = 3|Q_{V,环己烯}| - 2|Q_{V,环己烷}| - |Q_{V,苯}|^{[5]} \qquad (\text{II}-4-5)$$

这样，通过一个经典的热化学实验，将热力学数据比较直观地与一定的结构化学概念联系起来，有利于开阔学生的思路。

四、本实验是用数字式精密温差测量仪测量温度，也可以用热电堆或其他热敏元件代替，或用自动平衡记录仪自动记录温度及其变化情况。

Ⅶ．提问思考

一、固体样品为什么要压成片状？

二、在量热学测定中，还有哪些情况可能需要用到雷诺温度校正方法？

三、如何用蔗糖的燃烧热数据来计算蔗糖的标准生成热？

Ⅷ．参考资料

1　Shoemaker D P，Garland C W，Nibler J W．Experimnents in Physical Chemistry．5th edn．New York：McGraw－Hill Book Company，1989

2　北京大学化学系物理化学教研室编．物理化学实验．第三版．北京：北京大学出版社，1995．40

3　Weast R C．CRC Handbook of Chemistry and Physics．Boca Raton，Florda：CRC Press，Inc，1985—1986．272

4　印永嘉主编．物理化学简明手册．北京：高等教育出版社，1988．80

5　朱京，陈卫，金贤德，蔡显鄂．液体燃烧热和苯共振能的测定．化学通报．1984(3)：50

实验五　双液系的气－液平衡相图

Ⅰ．目的要求

一、绘制在 $p^{\ominus}$ 下环己烷－乙醇双液系的气－液平衡相图，了解相图和相律的基本概念；

二、掌握测定双组分液体的沸点及正常沸点的方法；

三、掌握用折光率确定二元液体组成的方法。

Ⅱ. 基本原理

一、气-液相图

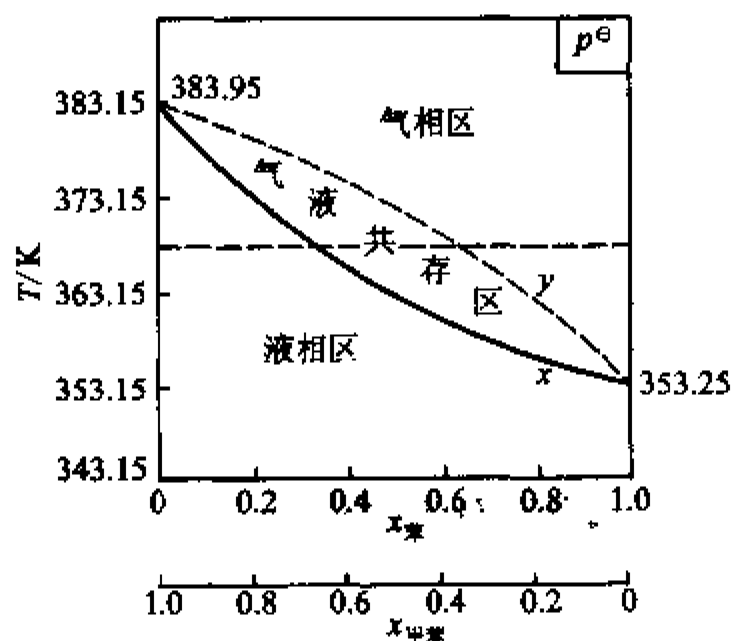
两种液态物质混合而成的二组分体系称为双液系。两个组分若能按任意比例互相溶解，称为完全互溶双液系。液体的沸点是指液体的蒸气压与外界压力相等时的温度。在一定的外压下，纯液体的沸点有其确定值。但双液系的沸点不仅与外压有关，而且还与两种液体的相对含量有关。根据相律，

$$自由度 = 组分数 - 相数 + 2$$

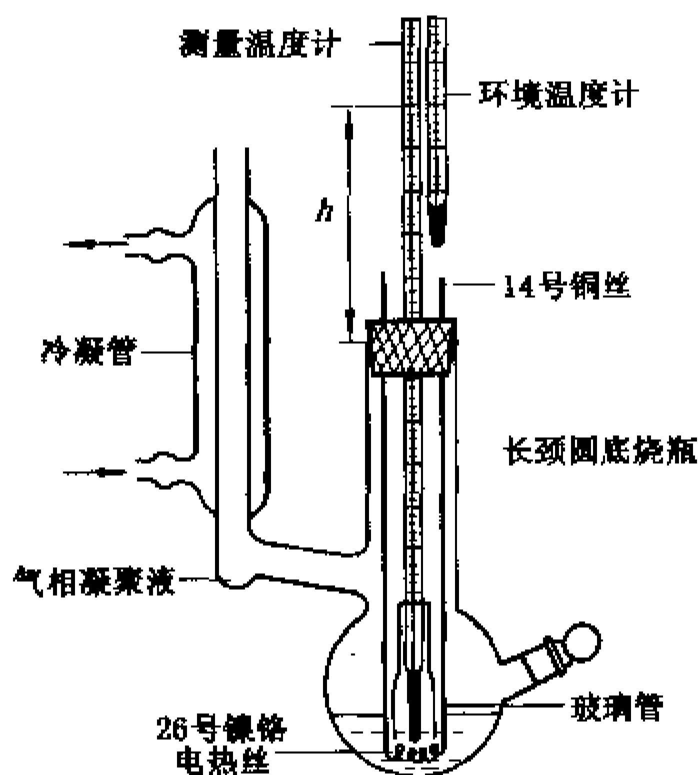
因此，一个气-液共存的二组分体系，其自由度为2。只要任意再确定一个变量，整个体系的存在状态就可以用二维图形来描述。例如，在一定温度下，可以画出体系的压力 p 和组分 x 的关系图，如体系的压力确定，则可作温度 T 对 x 的关系图。这就是相图。在 $T-x$ 相图上，还有温度、液相组成和气相组成三个变量，但只有一个自由度。一旦设定某个变量，则其他两个变量必有相应的确定值。图Ⅱ-5-1以苯-甲苯体系为例表明，温度 T 这一水平线指出了在此温度时处于平衡的液相组分 x 和气相组分 y 的相应值。

苯与甲苯这一双液系基本上接近于理想溶液。然而绝大多数实际体系与拉乌尔(Raoult)定律有一定偏差。偏差不大时，温度-组分相图与图Ⅱ-5-1相似，溶液的沸点仍介于两纯物质的沸点之间。但是，有些体系的偏差很大，以至其相图将出现极值。正偏差很大的体系在 $T-x$ 图上呈现极小值，负偏差很大时则会有极大值。这样的极值称为恒沸点，其气、液两相的组成相同。例如，H_2O-HCl 体系的最高恒沸点在 $p^{\ominus}$ 时为108.5 ℃，恒沸物的组成含HCl 20.242 %。

通常，测定一系列不同配比溶液的沸点及气、液两相的组成，就可绘制气-液体系的相图。压力不同时，双液系相图将略有差异。本实验要求将外压校正到1个大气压力(101.325 kPa)。



图Ⅱ-5-1 苯-甲苯体系的温度-组分相图



图Ⅱ-5-2 沸点测定仪示意图

二、沸点测定仪

各种沸点仪的具体构造虽各有特点，但其设计思想都集中于如何正确测定沸点、便于取样分

析、防止过热及避免分馏等方面。本实验所用沸点仪如图Ⅱ－5－2所示。这是一只带回流冷凝管的长颈圆底烧瓶。冷凝管底部有一半球形小室，用以收集冷凝下来的气相样品。电流经变压器和粗导线通过浸于溶液中的电热丝。这样既可减少溶液沸腾时的过热现象，还能防止暴沸。小玻璃管有利于降低周围环境对温度计读数可能造成的波动。

三、组成分析

本实验选用的环己烷和乙醇，两者折光率相差颇大，而折光率测定又只需要少量样品，所以，可用折光率－组成工作曲线来测得平衡体系的两相组成。数字式阿贝(Abbe)折光仪的原理及使用详见仪器八。

Ⅲ. 仪器　试剂

沸点测定仪	1只	丙酮(分析纯)	
水银温度计(50～100 ℃，分度值0.1 ℃)	1支	玻璃漏斗(直径5 cm)	1只
玻璃温度计(0～100 ℃，分度值1 ℃)	1支	称量瓶(高型)	10只
调压变压器(0.5 kVA)	1只	长滴管	10支
数字式Abbe折光仪(棱镜恒温)	1台	带玻璃磨口塞试管(5 mL)	4支
超级恒温水浴	1台	烧杯(50 mL，250 mL)	各1只
环己烷(分析纯)		重蒸馏水	
无水乙醇(分析纯)		冰	

实验室预先配制环己烷－乙醇系列溶液，以环己烷摩尔分数计大约为0.05，0.15，0.30，0.45，0.55，0.65，0.80和0.95。

Ⅳ. 实验步骤

一、工作曲线绘制

1. 配制环己烷摩尔分数为0.10，0.20，0.30，0.40，0.50，0.60，0.70，0.80和0.90的环己烷－乙醇溶液各10 mL。计算所需环己烷和乙醇的质量，并用分析天平准确称取。为避免样品挥发带来的误差，称量应尽可能迅速。各个溶液的确切组成可按实际称样结果精确计算。

2. 调节超级恒温水浴温度，使阿贝折光仪上的温度计读数保持在某一定值。分别测定上述9个溶液以及乙醇和环己烷的折光率。为适应季节的变化，可选择若干个温度进行测定，通常可为25 ℃，35 ℃等。

3. 用较大的坐标纸绘制若干条不同温度下的折光率－组成工作曲线。

二、安装沸点仪

根据图Ⅱ－5－2所示，将已洗净、干燥的沸点仪安装好。检查带有温度计的软木塞是否塞紧。电热丝要靠近烧瓶底部的中心。温度计水银球的位置应处在支管之下，但至少要高于电热丝2 cm。

三、测定无水乙醇的沸点

借助玻璃漏斗由支管加入无水乙醇使液面达到温度计水银球的中部。注意电热丝应完全浸没于溶液中。打开冷却水，接通电源。用调压变压器由零开始逐渐加大电压，使溶液缓慢加热。液体沸腾后，再调节电压和冷却水流量，使蒸气在冷凝管中回流的高度保持在1.5 cm左右。测

温温度计的读数稳定后应再维持 3～5 min 以使体系达到平衡。在这过程中，不时将小球中凝聚的液体倾入烧瓶。记下温度计的读数和露茎温度，并记录大气压力。

四、取样并测定

切断电源，停止加热。用盛有冰水的 250 mL 烧杯套在沸点仪底部使体系冷却。用干燥滴管自冷凝管口伸入小球，吸取其中全部冷凝液。用另一支干燥滴管由支管吸取圆底烧瓶内的溶液约 1 mL。上述两者即可认为是体系平衡时气、液两相的样品。样品可以分别储存在带磨口塞的试管中。试管应放在盛有冰水的小烧杯内，以防样品挥发。样品的转移要迅速，并应尽早测定其折光率。操作熟练后，也可将样品直接滴在折光仪毛玻璃上进行测定。最后，将溶液倒入指定的储液瓶。

五、系列环己烷－乙醇溶液以及环己烷的测定

按上述所述步骤逐一分别测定各溶液的沸点及两相样品的折光率。如操作正确、系列溶液可回收供其他同学使用；测定后沸点仪也不必干燥。

测定环己烷前，必须将沸点仪洗净并充分干燥。

六、用所测实验原始数据绘制沸点－组成草图，与文献值比较后决定是否有必要重新测定某些数据。

Ⅴ. 数据处理

一、沸点温度校正

1. 正常沸点

在 $p^{\ominus}$ 下测得的沸点称为正常沸点。通常外界压力并不恰好等于 101.325 kPa，因此，应对实验测得值作压力校正。校正公式（Ⅱ－5－1）系从特鲁顿（Trouton）规则及克劳修斯－克拉贝龙（Clausius－Clapeyron）方程推导而得。

$$\Delta t_{压}/℃ = \frac{(273.15 + t_A/℃)}{10} \times \frac{(101\ 325 - p/\text{Pa})}{101\ 325} \qquad (Ⅱ-5-1)$$

2、温度露茎校正

在作精密的温度测量时，需对温度计读数作校正。除了温度计的零点和刻度误差等因素外，还应作露茎校正。这是由于玻璃水银温度计未能完全置于被测体系而引起的。根据玻璃与水银膨胀系数的差异，校正值计算式为：

$$\Delta t_{露} = 1.6 \times 10^{-4} h (t_A - t_B) \qquad (Ⅱ-5-2)$$

式中 t_B为露茎部位的温度值；h 为露出在体系外的水银柱长度，即图Ⅱ－5－2 中温度计的观测值与沸点仪软木塞处温度计读数之差，并以温度差值作为长度单位。

3. 经校正后的体系正常沸点应为

$$t_{沸} = t_A + \Delta t_{压} + \Delta t_{露} \qquad (Ⅱ-5-3)$$

4. 根据乙醇和环己烷的沸点判断是否需对温度计零点和刻度作校正。其他校正可参阅技术第一章第Ⅲ二节。

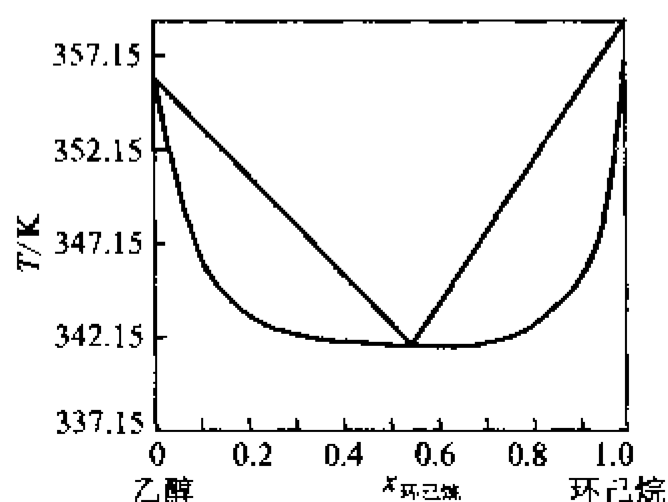
二、未知溶液的组成

根据折光仪的工作温度，从对应的折光率－组成工作曲线中查得。将乙醇、环己烷以及系列溶液的沸点和气、液两相组成列表并绘制环己烷－乙醇的温度－组成相图。从图上可以确定最

低恒沸点和恒沸物组成。

三、文献值

1. 环己烷 乙醇体系的温度－组成相图见图Ⅱ－5－3。



图Ⅱ－5－3 环己烷－乙醇体系的温度－组成相图

2. 101.325 kPa 压力下的恒沸点数据

表Ⅱ－5－1 标准压力下环己烷－乙醇体系相图的恒沸点数据

沸点/℃	酒精质量分数/%	$x_{环己烷}$
64.9	40	/
64.8	29.2	0.570
64.8	31.4	0.545
*64.9	30.5	0.555

引自：Advances in Chemistry. Series 116(Compiled by Horsley L H). Azeotropic Data－Ⅲ. Washington D C: American Chemical Society, 1973. 136

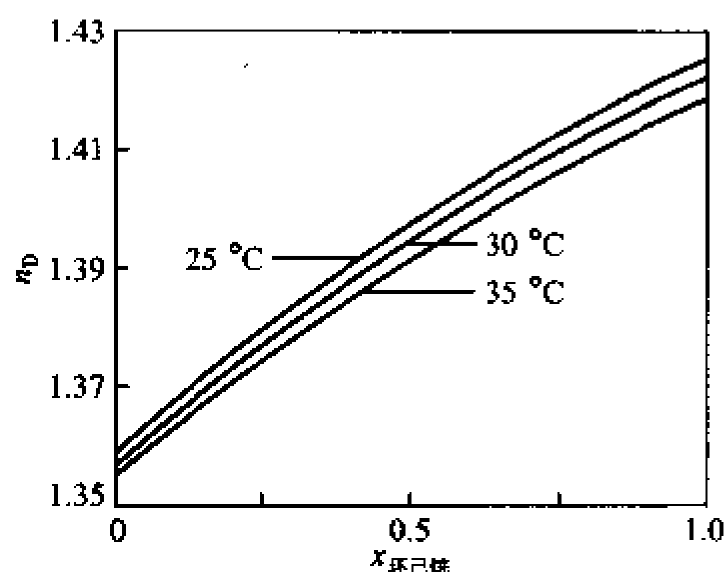
* Advances in Chemistry. Series 6 (Compiled by Horsley L H). Azeotropic Data. Washington D C: American Chemical Society 62

3. 环己烷－乙醇体系的折光率－组成关系

表Ⅱ－5－2 25 ℃时环己烷－乙醇体系的折光率－组成关系

$x_{乙醇}$	$x_{环己烷}$	n_D^{25}
1.00	0.0	1.359 35
0.899 2	0.100 8	1.368 67
0.794 8	0.205 2	1.377 66
0.708 9	0.291 1	1.384 12
0.594 1	0.405 9	1.392 16
0.498 3	0.501 7	1.398 36
0.401 6	0.598 4	1.403 42
0.298 7	0.701 3	1.408 90
0.205 0	0.795 0	1.413 56
0.103 0	0.897 0	1.418 55
0.00	1.00	1.423 38

引自：Timmermans J (Ed), The Physico－Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions. London: Interscience Publishers, 1959(2):36



图Ⅱ-5-4　环己烷-乙醇体系的折光率-组成工作曲线

Ⅵ. 评注启示

一、被测体系的选择

本实验所选体系的沸点范围较为合适。由图Ⅱ-5-3可见，该体系与拉乌尔定律比较存在严重正偏差。作为有最小值的 $T-x$ 相图，该体系有一定的典型意义。但相图的液相线较为平坦，在有限的学时内不可能将整个相图精确绘出。有些教学实验选用苯-乙醇体系，尽管其液相线有较佳极值，考虑到苯的毒性，未予选用。

二、沸点测定仪

仪器的设计必须便于沸点和气、液两相组成的测定。蒸气冷凝部分的设计是关键之一。若收集冷凝液的凹形半球容积过大，在客观上即造成溶液的分馏；过小则会因取样太少而给测定带来一定困难。连接冷凝管和圆底烧瓶之间的连管过短或位置过低，沸腾的液体就有可能溅入小球内；反之，则易导致沸点较高的组分先被冷凝下来，结果使气相样品组成将有偏差。在化工实验中，可用罗斯(Rose)平衡釜测得平衡时的温度及气、液相组成数据，效果较好[3]。

三、组成测定

可以用相对密度或其他方法进行测定，但折光率的测定方法具有快速、简单，特别是所需样品较少，这对于本实验特别合适。不过，如操作不当，误差比较大。通常需重复测定三次。应该指出，在环己烷含量较高的部分，折光率随组成的变化率极小，实验误差将略大。

四、教学安排

实际上，工作曲线已事先画好，系列溶液也已预先配制，学生只测定无水乙醇和8个溶液的数据。大都可在8学时内完成测定。无水乙醇的测定有利于学生熟悉整个操作，还可藉以验校温度计的刻度是否正确。除非对温度计的刻度或乙醇的纯度有所怀疑，通常不必对环己烷进行测定。为使相图更为完整，可配制一系列共15个溶液，由两个学生分工，各完成相图的一半。但接近恒沸物组成 $x_{环己烷}=0.55$ 的样品则各做一次以便互相核对。当然，为减少测量误差，有兴趣的同学可独立完成。

五、气-液相图的实用意义在于只有掌握了气-液相图，才有可能利用蒸馏方法来使液体混合物有效分离。在石油工业和溶剂、试剂的生产过程中，常利用气-液相图来指导并控制分

馏、精馏的操作条件。在一定压力下的恒沸物其组成恒定。利用恒沸点盐酸可以配制容量分析用的标准酸溶液。

Ⅵ．提问思考

一、在测定恒沸点时，溶液过热或出现分馏现象，将使绘出的相图图形发生什么变化？

二、为什么工业上常生产95%酒精？只用精馏含水酒精的方法是否可能获得无水酒精？(可参阅：Buckingham J. Dictionary of Organic Compounds. 5th edn. Chapman and Hall，1982. 2486)。

三、试设计其他方法用以测定气－液两相组成，并讨论其优缺点。

四、讨论本实验的主要误差来源。

Ⅶ．参考资料

1 傅献彩，沈文霞，姚天扬编．物理化学上册．第四版．北京：高等教育出版社，1990．271

2 Daniels F，Alberty R A，Williams J W，Cornwell C D，Bender P，Harriman J E．Experimental Physical Chemistry．7th edn．New York：McGraw－Hill，Inc，1970：61

3 杨晓晔，杨志明．对双液系气液平衡相图实验的一点意见——该不该对沸点进行压力校正．贵州师范大学学报(自然科学版)．1995(2)：34

实验六 二组分固－液相图的测绘

Ⅰ．目的要求

一、了解固－液相图的基本特点；

二、用热分析法测绘铅－锡二元金属相图；

三、学会热电偶的制作、标定和测温技术。

Ⅱ．基本原理

一、二组分固－液相图

人们常用图形来表示体系的存在状态与组成、温度、压力等因素的关系。以体系所含物质的组成为自变量，温度为应变量所得到的 $T-x$ 图是常见的一种相图。二组分相图已得到广泛的研究和应用。固－液相图多用于冶金、化工等领域。

二组分体系的自由度与相的数目有以下关系：

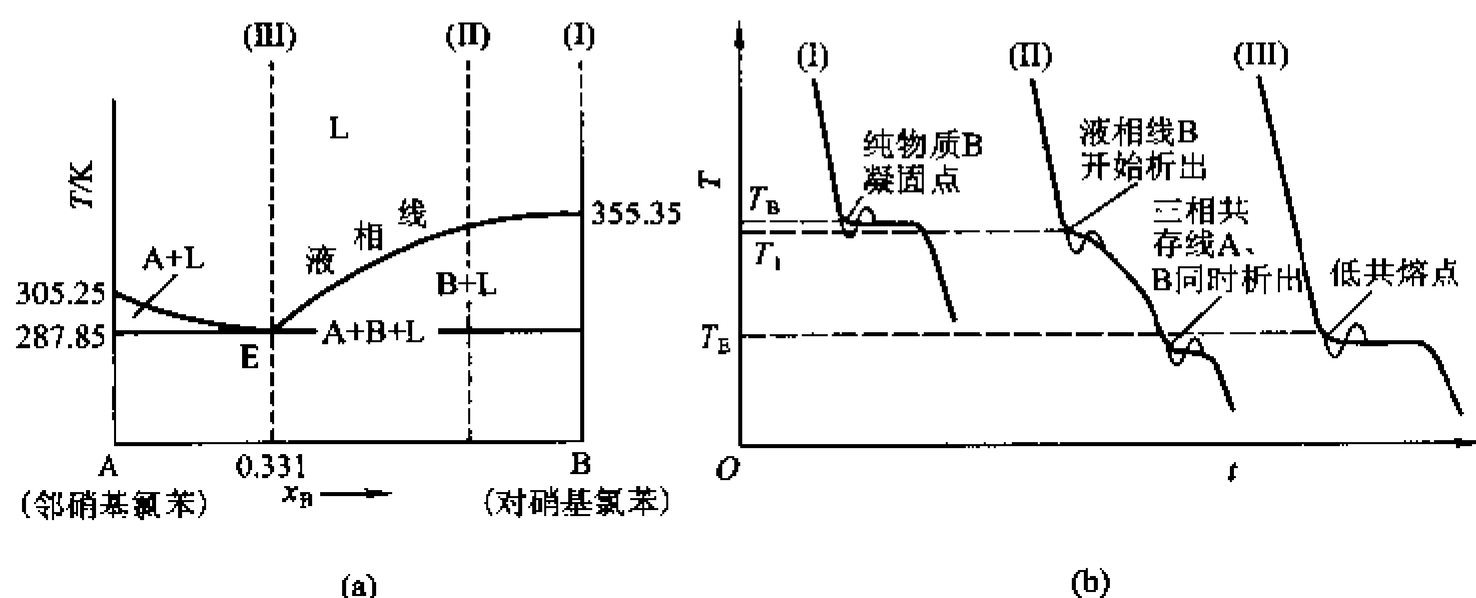
$$\text{自由度}=\text{组分数}-\text{相数}+2 \qquad (\text{Ⅱ}-6-1)$$

由于一般物质其固、液两相的摩尔体积相差不大，所以固－液相图受外界压力的影响颇小。这是它与气－液平衡体系的最大差别。

图Ⅱ－6－1(a)以邻－、对－硝基氯苯为例表示有低共熔点相图的构成情况：高温区为均匀的液相，下面是三个两相共存区，至于两个互不相溶的固相A、B和液相L三相平衡共存现象则是固－液相图所特有的。从式(Ⅱ－6－1)可知，压力既已确定，在这三相共存的水平线上，自由

度等于零。处于这个平衡状态下的温度 T_E、物质组成 A、B 和 x_E 都不可改变。T_E 和 x_E 构成的这一点称为低共熔点(图中的 E 点)。

其他类型的固 - 液相图将在下面讨论。



图Ⅱ - 6 - 1 (a) 简单低共熔点固 - 液相图 (b) 步冷曲线示意图

二、热分析法和步冷曲线

热分析法是相图绘制工作中常用的一种实验方法。按一定比例配成均匀的液相体系，让它缓慢冷却。以体系温度对时间作图，则为步冷曲线。曲线的转折点表征了某一温度下发生相变的信息。由体系的组成和相变点的温度作为 $T-x$ 图上的一个点，众多实验点的合理连接就成了相图上的一些相线、并构成若干相区。这就是用热分析法绘制固 - 液相图的概要。

图Ⅱ - 6 - 1(b)为与(a)标示的三个组成相应的步冷曲线。曲线(Ⅰ)表示，将纯 B 液体冷却至 T_B时，体系温度将保持恒定直到样品完全凝固。曲线上出现一个水平段后再继续下降。在一定压力下，单组分的两相平衡体系自由度为零，T_B是定值。曲线(Ⅲ)具有低共熔物的成分。该液体冷却时，情况与纯 B 体系相似。与曲线(Ⅰ)相比，其组分数由 1 变为 2，但析出的固相数也由 1 变为 2。所以，T_E 也是定值。

曲线(Ⅱ)代表了上述两组成之间的情况。设把一个组成为 x_1 的液相冷却至 T_1，即有 B 的固相析出。与前两种情况不同，这时体系还有一个自由度，温度将可继续下降。不过，由于 B 的凝固所释放的热效应将使该曲线的斜率明显变小，在 T_1 处出现一个转折。

Ⅲ. 仪器 试剂

立式加热电炉(800 W)	1 只
调压变压器(1 kVA)	1 只
宽肩硬质玻璃样品管(ϕ18 mm×200 mm，肩 ϕ30 mm)	8 只
数字式电位差计	1 套
电弧焰发生器	1 套

镍铬丝(28 号)　　　　铅(化学纯)

考铜丝(28 号)　　　　锡(化学纯)

绝缘小瓷管　　　　　　　　铋(化学纯)
停表　　　　　　　　　　　苯甲酸(化学纯)
冰水浴

Ⅳ. 实验步骤

一、热电偶的制作

关于热电偶温度计的工作原理、种类与适用范围,可参阅技术第一章第Ⅲ三节。

热电偶的具体制作可参考以下步骤:取一段长约 60 cm 的镍铬丝,用小瓷管套好。在其两端大约 5 mm 处分别与两段长各 50 cm 的考铜丝紧密扭合在一起。把扭合的部分稍微加热立即蘸上少许硼砂粉,用小火加热,使硼砂熔化并形成玻璃态。然后放在电弧焰或其他高温焰小心烧结至形成一个光滑的小珠(注意温度控制及操作安全)。将硼砂玻璃层除去并退火。

为绝缘起见,使用时常将热电偶套在较细的硬质玻璃管中,管内再注入少量硅油以改善导热性能。

二、步冷曲线的测绘

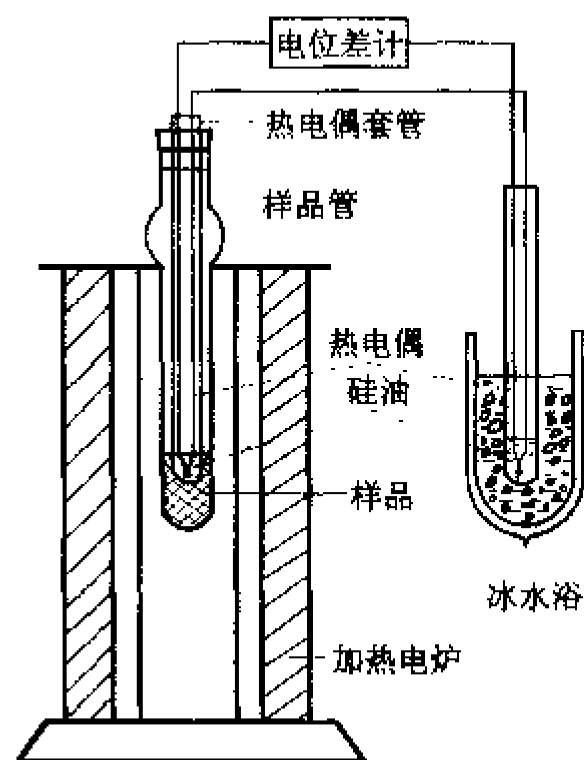
1. 装置如图Ⅱ-6-2 所示。数字式电位差计的工作原理和使用方法可参阅技术第二章第Ⅲ五节和仪器六.

2. 样品配制

在 6 个宽肩硬质玻璃管中,分别称重加入纯铅 100,80,60,38.1,20,0 g,再分别加入已称重的纯锡 0,20,40,61.9,80,100 g。称量至 0.1 g。样品上分别加上少量石墨粉。

3. 步冷曲线

将样品管放在加热电炉中,缓慢加热,待样品完全熔化后,用热电偶玻璃套管轻轻搅动,使管内各处组成均匀一致,样品表面上也都均匀地覆盖着一层石墨粉。将热电偶固定于样品管中央,热端插入样品液面下约 3 cm,但与管底距离应不小于 1 cm,以避免外界影响。炉温控制在以样品全部熔化后再升高 50 ℃ 为宜。用调压变压器控制电炉的冷却速率,通常为每分钟下降6~8 ℃。每隔 30 s,用电位差计读取热电势值一次,直至三相共存温度以下约 50 ℃。



图Ⅱ-6-2　步冷曲线测定装置示意图

4. 铋和苯甲酸的步冷曲线

取两支宽肩玻璃样品管,分别装入铋 100 g 和苯甲酸 50 g。如上述操作,测出其相变时的热电势值。

5. 水的沸点

将热电偶玻璃套管置于沸腾的蒸馏水中测定其热电势。注意校正大气压力对沸点的影响。

注意:以上测定热电偶的冷端均为 0 ℃。

Ⅴ. 数据处理

一、热电偶工作曲线

以水的沸点，苯甲酸、锡、铋和铅的凝固点对实测各相变点的热电势值作图，画出该热电偶的 $T-E$ 或 $E-T$ 工作曲线。

二、步冷曲线

用坐标纸绘出各样品的步冷曲线，确定各相变点的热电势值。从热电偶工作曲线上查得相应温度值。

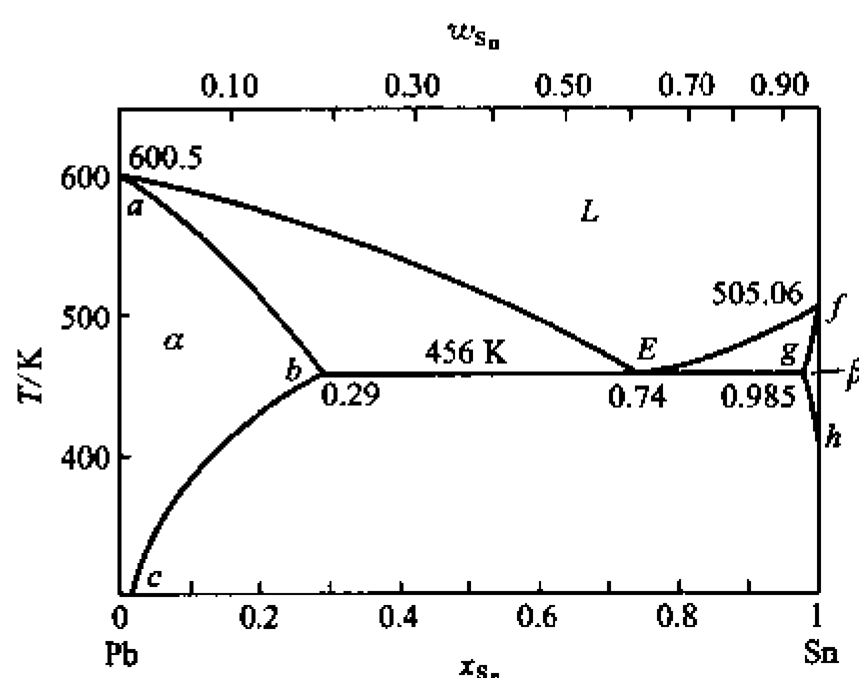
三、铅－锡相图

根据称样所得样品的准确组成及其相应相变温度，绘制相图。从相图上找出最低共熔点坐标。

四、文献值

1. 图Ⅱ－6－3 为铅－锡相图及最低共熔点[2]

最低共熔点：456 K(183 ℃)，$x_{Sn}=0.74$，$w_{Sn}=61.9\%$



图Ⅱ－6－3 铅－锡固液相图

2. 铅－锡混合物的熔点[3]

质量分数												
	w_{Pb}	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
	w_{Sn}	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
熔点/℃		326	295	276	262	240	220	190	185	200	216	232

3. 相变点。见附录五表Ⅴ－5－8。

4. 铅熔化焓($\Delta_{fus}H$)：4.77 $kJ\cdot mol^{-1}$，23.0 $J\cdot g^{-1}$；

锡熔化焓($\Delta_{fus}H$)：7.03 $kJ\cdot mol^{-1}$，59.2 $J\cdot g^{-1}$[4]。

Ⅵ. 评注启示

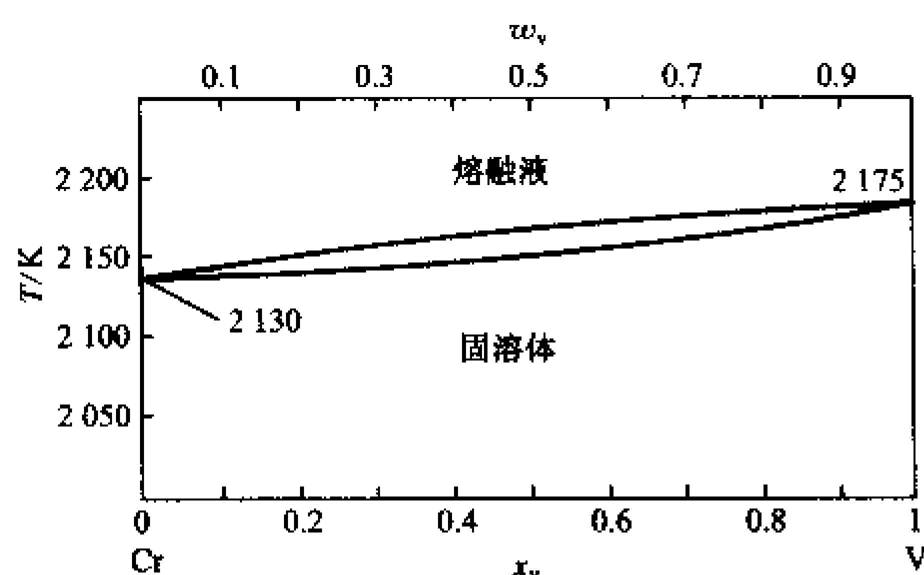
一、铅－锡体系是具有代表性的部分互溶固－液体系相图。与图Ⅱ－6－1 相似，这种体系也有着三个两相区和一条三相共存线。但在两侧各有一个固溶区，以铅为主要成分的常称为 α 区，以锡为主的则称为 β 区。如果也以 x_1 的组成作步冷曲线，在 T_1 时析出的固相将是 β 而不是

纯锡。由式(Ⅱ-6-1)可知,除压力这一因素外,体系仍可有一个自由度。也就是说,这个液-固共存体系的温度仍可下降,但液相组成将根据温度而受液相线 fE 所制约。另一方面,固相的组成也要沿固相线 fg 改变。在体系冷却到三相共存温度时,熔融液同时被 α 和 β 所饱和。一旦液相干涸,温度将进一步下降,而两固相的组成将分别沿 bc 线和 gh 线变化。

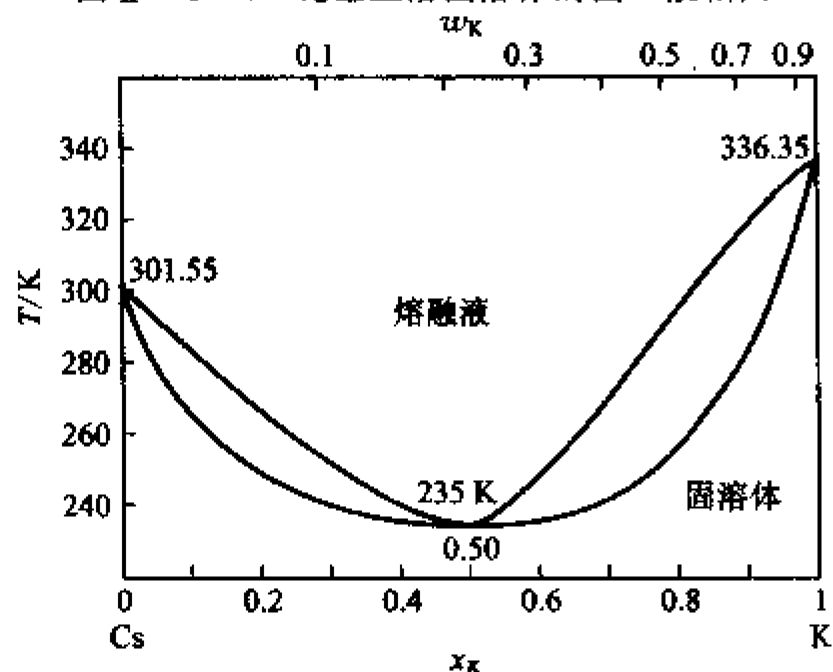
一个相图的完整测绘,除热分析方法外,还常需借助其他技术。例如,α、β 相的存在以及 abc、fgh 线的确定,可用金相显微镜、X 射线衍射方法以及化学分析等手段共同解决。本实验并未证明固溶区的存在。可根据文献测定结果予以补上,以获得完整的概念。

二、固-液相图的类型

能形成完全互溶固溶体的固-液体系不多。一般说,出现这种情况的条件大致为:A 和 B 两个组分的结晶结构相同,其原子或分子大小相近,彼此可以自由互换而不引起晶格的破坏。图Ⅱ-6-4的铬-钒固-液相图就是一个例子。除此之外,与液-气相图一样,某些固-液体系的完全互溶固溶体也出现最高共熔点[如香芹酮肟($C_{10}H_{14}NOH$)的左、右旋异构体]和最低共熔点(如图Ⅱ-6-5 所示的铯-钾体系)。然而,要是两组分的晶形、粒子大小或形状等方面因素有些差异,或者由于其他原因引起晶格之间的不相容,则只能像铅-锡体系那样形成部分互溶的固溶体。许多情况下,化合物相互之间的差异实在太大,根本不可能存在任何固溶体,如图Ⅱ-6-1。还有的二元体系由于形成一定化合比的化合物 A_mB_n,其相图较复杂,可参阅教科书[1]。



图Ⅱ-6-4 完全互溶固溶体的固-液相图



图Ⅱ-6-5 有最低点的完全互溶固溶体的固-液相图

三、液相线和低共熔点

铅－锡相图上的液相线形状可借图Ⅱ－6－1的 x_1 来作半定量讨论。先将这一点看成为A溶于B所生成的溶液，图中浓度则以 x_A 表示。根据凝固点降低理论，其熔点可用下式近似计算[5]：

$$T_B \approx T_B - \frac{RT_B^2}{\Delta \widetilde{H}_B}\left[(1-x_A) + \frac{(1-x_A)^2}{2} + \cdots \right] \qquad (Ⅱ-6-2)$$

式中 $\Delta \widetilde{H}_B$ 即为组分B的摩尔熔化焓 $\Delta_{fus}H_m(B)$。随着组分A含量增大，液相线逐渐下倾，其斜率与 T_B 和 $\Delta \widetilde{H}_B$ 有关，同时又随 x_B 的减少而显得更加陡些。与此相似，由左侧某点A′开始，也可得到类似关系：

$$T_A \approx T_A - \frac{RT_A^2}{\Delta \widetilde{H}_A}\left[(1-x_B) + \frac{(1-x_B)^2}{2} + \cdots \right] \qquad (Ⅱ-6-3)$$

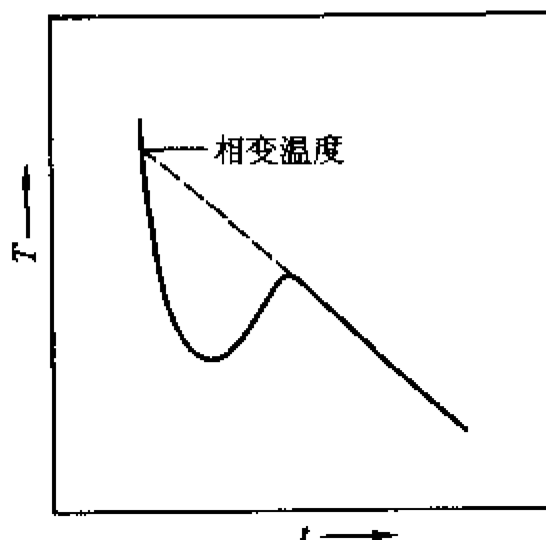
最低共熔点可认为是这两条液相线的交点，而交点温度也可由上述两式求解近似估算。尽管该溶液远非稀溶液，估算结果与实际测定往往有较大误差，但不妨一试。

四、关于步冷曲线

1．图Ⅱ－6－1(b)的曲线(Ⅰ)、(Ⅲ)表示相变时固、液两相组成相同，相变过程的自由度为零。曲线(Ⅱ)的情况较为复杂。体系冷却到液相线后出现一个固相，步冷曲线出现第一个转折。随着所析出的固体数量和相应的凝固热逐渐减少，这一段曲线往往呈上凸状。温度下降至三相共存线时，两个互不相溶的固相同时析出，自由度为零，曲线出现水平段。然而，由于大量固相已经析出，所余为数不多的液相释出的凝固热难以使大量固体在低共熔温度维持很长时间，所以水平段长度将短于曲线(Ⅲ)。显然，曲线(Ⅲ)的组成与低共熔点相差越远，在 T_E 时的相变热就越小，实际上，工作曲线已事先画好，系列溶液也已预先配制，实验测得的水平段就越短。这种情况下，小心控制冷却速率就成了实验成败的关键。

2．形成固溶体的二元体系，其混合物的步冷曲线与图Ⅱ－6－1(b)的曲线(Ⅱ)相近。但在整个相变过程中，一直只有固溶体这一固相与液相处于平衡。体系不存在自由度为零的三相共存线，即步冷曲线只在固相线处出现第二个转折点。至于两个转折点之间的曲线部分则会因情况不同而出现上凸、下凹或甚至近乎线性的不同形状。

3．应该指出，以上讨论的都只是理想曲线，实际情况则常如图Ⅱ－6－1(b)上的虚线所示。由于过冷现象的存在，步冷曲线将出现一个低谷。这是因为少量固相开始析出，所释放的能量还不足以抵消外界冷却所吸收的热量。体系进一步降低至相变温度以下，这就促使众多的微小结晶同时形成，温度得以回升。如图所示，有时甚至在短时间内出现异常高峰。当然，微小结晶导致固－液之间有大面积接触，使体系处于接近真实平衡的状态。



图Ⅱ－6－6　过冷现象对转折点的影响及相变温度的确定

过冷现象的存在使得步冷曲线的水平段变短，更使得转折点难以确定。在出现图Ⅱ－6－6所示情况下，线性近似外推的方法有助于求得较为合理的相变温度。

4. 有些步冷曲线的形状可能会更复杂些,但正确判定各转折点并推断其在相图中所应代表的含义的方法都纳入上述三种基本类型(固相组分与液相一致,互不相溶固相,固溶体)。

Ⅶ. 提问思考

一、步冷曲线各段的斜率以及水平段的长短与哪些因素有关?

二、根据实验结果讨论各步冷曲线的降温速率控制是否得当。

三、如果用差热分析法或差示扫描量热法来测绘相图,是否可行?(参阅实验七)

四、试从实验方法比较测绘气-液相图和固-液相图的异同点。

Ⅷ. 参考资料

1 傅献彩,沈文霞,姚天扬编. 物理化学上册. 第四版. 北京:高等教育出版社,1990. 345

2 Hultgren R, Desai P D, Hawins D T, Gleiser M, Kelley K K. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Ohio: American Society for Metals, 1973

3 国际实用温标(IPTS-68). 见:印永嘉主编. 物理化学简明手册. 北京:高等教育出版社,1988. 50-51

4 Lide David R(Ed). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 76th edn. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc, 1995—1996. 12-172

5 Shoemaker D P, Garland C W, Nibler J W. Experiments in Physical Chemistry. 5th edn. New York: McGraw-Hill Book Company, 1989. 238

实验七 差热分析

Ⅰ. 目的要求

一、掌握差热分析的基本原理及方法,了解差热分析仪的构造,学会操作技术;

二、用差热分析仪对 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 进行差热分析,并定性解释所得的差热图谱;

三、学会热电偶的制作及其标定,掌握绘制步冷曲线的实验方法。

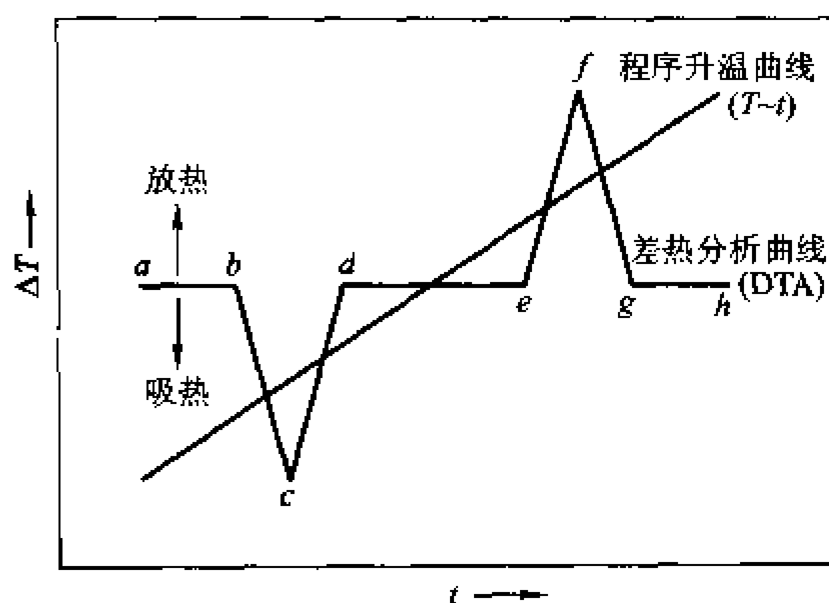
Ⅱ. 基本原理

一、差热分析

许多物质在加热或冷却过程中会发生熔化、凝固、晶型转变、分解、化合、吸附、脱附等物理化学变化。这些变化必将伴随有体系焓的改变,因而产生热效应。其表现为该物质与外界环境之间有温度差。选择一种在所测定的温度范围内不会发生任何物理或化学变化的对热稳定的物质作为参比物,将其与样品一起置于可按设定速率升温的电炉中,测量时分别记录参比物的温度以及样品与参比物间的温度差。以温差对温度作图就可得到一条差热分析曲线,或称差热图谱。差热分析就是在程序控制温度条件下,被测物质与参比物之间温度差随温度变化的一种技术。从差热曲线中可获得有关热力学和热动力学方面的信息。结合其他测试手段,就有可能对物质的组成、结构或产生热效应的变化过程的机理进行深入研究。

差热分析测定可采用双笔记录仪分别记录温差和温度,而以时间作为横坐标。这样就得到

$\Delta T-t$ 和 $T-t$ 两条曲线。图Ⅱ－7－1为理想条件下的差热分析曲线。显然，通过温度曲线可以很容易地确定差热分析曲线上各点的对应温度值。

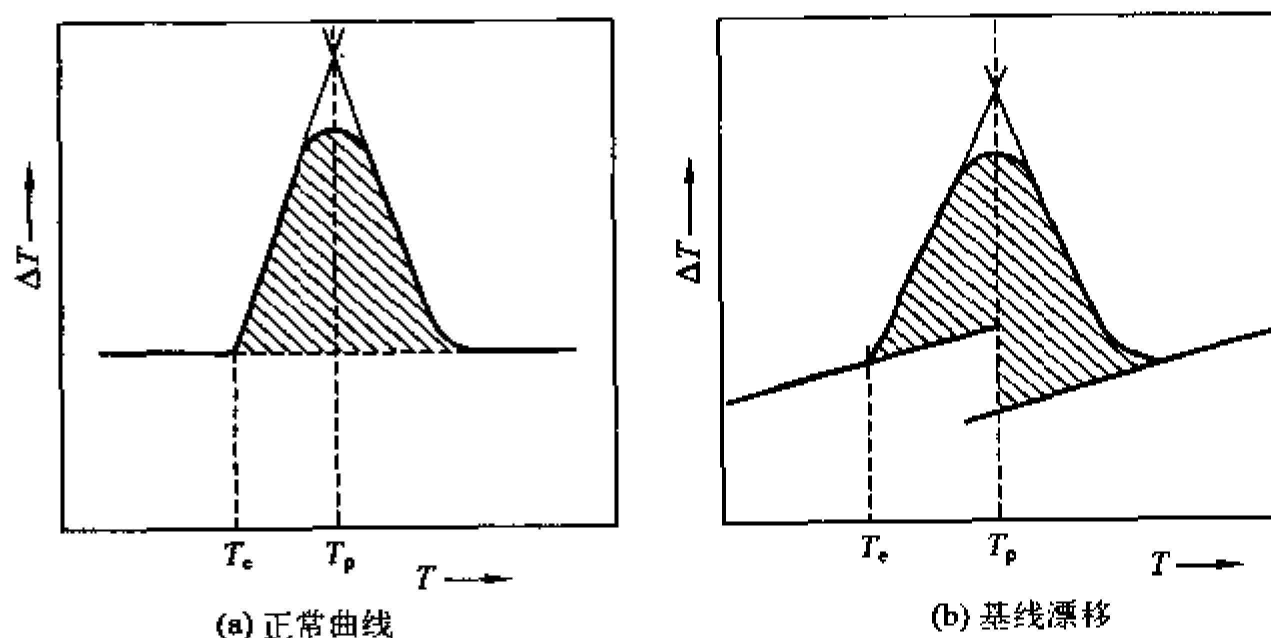


图Ⅱ－7－1　理想的差热分析曲线

如果参比物和被测试样的热容大致相同，而试样又无热效应，两者的温度基本相同，此时得到的是一条平滑的直线。图中的 ab，de，gh 段就表示这种状态，这些直线段称为基线。一旦试样发生变化而产生了热效应，此时在差热分析曲线上就会有峰出现，如 bcd 或 efg 即是。热效应越大，峰的面积也就越大。国际热分析协会规定，峰顶向上的峰为放热峰，它表示试样的焓变小于零，其温度将高于参比物。而峰顶向下的峰为吸热峰，则表示试样的温度低于参比物。

二、影响差热分析曲线的若干因素

一个热效应所对应的峰位置和方向反映了物质变化的本质；其宽度、高度和对称性，除与测定条件有关外，往往还取决于样品变化过程的各种动力学因素。实际上，一个峰的确切位置还受变温速率、样品量、粒度大小等因素影响。实验表明，峰的外推起始温度 T_e 比峰顶温度 T_p 所受影响要小得多，同时，它与用其他方法求得的反应起始温度也较一致。因此国际热分析协会决定，以 T_e 作为反应的起始温度，并可用以表征某一特定物质。T_e 的确定方法如图Ⅱ－7－2所示。



(a) 正常曲线　　(b) 基线漂移

图Ⅱ－7－2　差热峰位置和面积的确定

图中(a)为正常情况下测得的曲线,其 T_e 由两曲线的外延交点确定,峰面积为基线以上的阴影部分。然而,由于样品与参比物以及中间产物的物理性质不尽相同,再加上样品在测定过程中可能发生的体积改变等因素,往往使得基线发生漂移,甚至一个峰的前后基线也不在一直线上。此时,T_e 的确定需较细心,而峰面积可参照图(b)的方法计算。

在完全相同的条件下,大部分物质的差热分析曲线具有特征性,因此就有可能通过与已知物图谱的比较来对样品进行鉴别。通常,在图谱上应详尽标明实验操作条件。除特殊情况外,绝大部分差热分析曲线指的都是按程序控制升温方式测定的。

至于具体实验条件的选择,一般可从以下几方面加以考虑:

1. 参比物是测量的基准。在整个测定温度范围内,参比物应保持良好的热稳定性,它自身不会因受热而产生任何热效应。另一方面,要得到平滑的基线,所选用参比物的热容、热导系数、粒度及装填疏密程度应尽可能与试样相近。常用的参比物有 $\alpha-Al_2O_3$、煅烧过的氧化镁、石英砂或镍等。为了确保其对热稳定,使用前应先经较高温度灼烧。

2. 升温速率对测定结果的影响特别明显。一般说来,速率过高时,基线漂移较明显,峰形比较尖锐,但分辨率较差,峰的位置会向高温方向漂移。通常升稳速率为 $2\sim20$ ℃·min^{-1}。

3. 差热分析结果也与样品所处气氛和压力有关。例如,碳酸钙、氧化银的分解温度分别受气氛中二氧化碳和氧气分压影响;液体或溶液的沸点或泡点更是直接与外界压力有关;某些样品或热分解产物还可能与周围的气体进行反应。因此,应根据情况选择适当的气氛和压力。常用的气氛为空气、氮气或是将系统抽真空。

4. 样品的预处理与用量。一般非金属固体样品均应经过碾磨使成为 200 目左右的微细颗粒。这可以减少死空间、改善导热条件。但过度碾磨将有可能破坏晶体的晶格。样品用量与仪器的灵敏度有关,过多的样品必然存在温度梯度从而使峰形变宽,甚至导致相邻峰互相重叠而无法分辨。如果样品量过少,或易烧结,可掺入一定量的参比物。

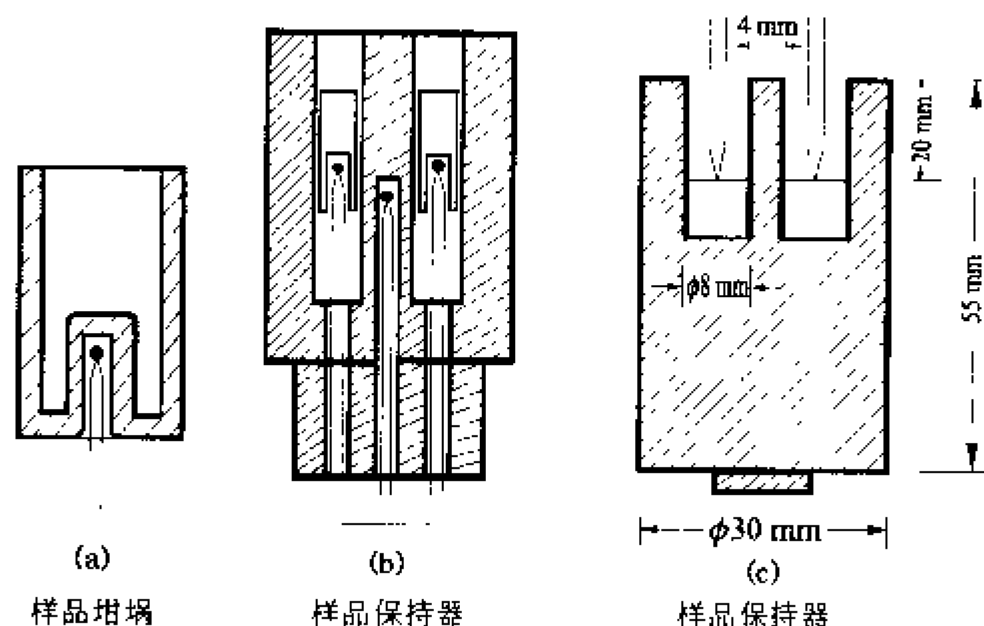
三、样品保持器和加热电炉

样品保持器是仪器的关键部件,可用陶瓷或金属块制成。图Ⅱ-7-3 为较常见的样品保持器和样品坩埚剖面图。保持器的上端有两个相互平衡的粗孔,可以容纳坩埚,也可直接装上样品和参比物。底部的细孔与上端两个粗孔的中心位置相通,用于插入热电偶。如果在整个测量过程中,样品不与热电偶作用,也不会在热电偶上烧结熔融,可不必使用坩埚而直接将其装入粗孔中。本实验则将热电偶插在样品中间的对称位置上,如图Ⅱ-7-3(c)。热电偶直接与样品接触,测定的灵敏度可以得到提高。

加热电炉要有较大的恒温区,通常采取立式装置。为便于更换样品,电炉可为升降式或开启式结构。

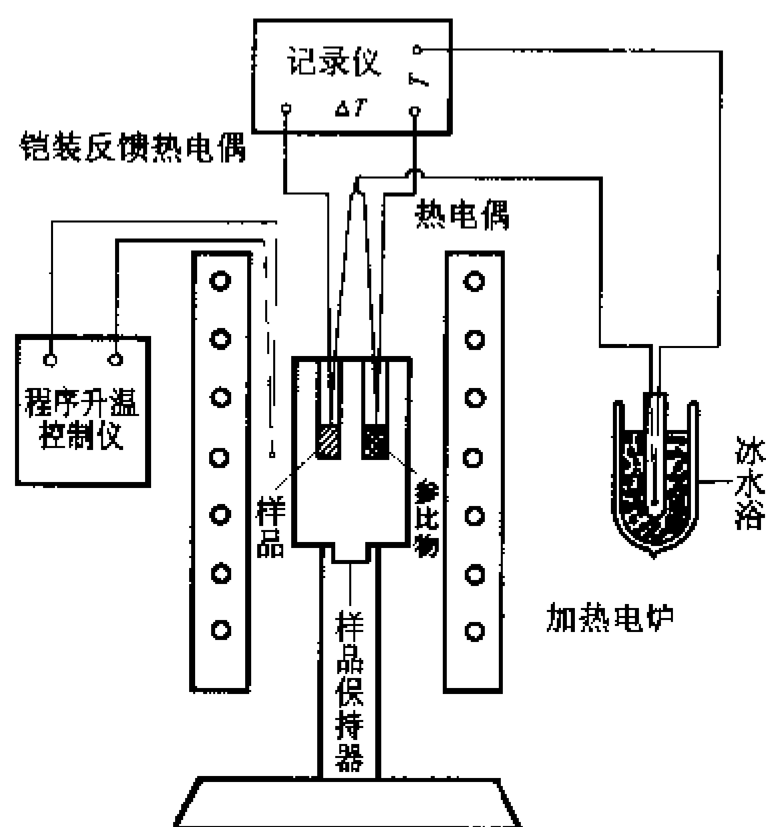
四、差热分析仪

差热分析仪示意如图Ⅱ-7-4。取两支用同样材料制成的热电偶作为热端,分别插入样品和参比物中;再取一支同样的热电偶作为冷端置于 0 ℃ 的冰水浴中。分别将三支热电偶中具有相同材料的线头连接在一起,另一种材料则分别接到记录仪的输入端。样品和参比物的热电偶接相反的极性串接。样品和参比物处在同一温度时它们的热电势互相抵消,ΔT 记录笔得到一平滑的基线。一旦样品发生变化,所产生的热效应将使样品自身温度偏离程序控制,这样两支热电偶的温差将产生温差热电势。至于参比物的温度将由另一记录笔记录,并用数字电压表显示。



图Ⅱ－7－3　样品保持器和样品坩埚剖面图

其实际温度可从附录表Ⅴ－5－19 热电偶毫伏值与温度换算表查得。程序升温控制仪器原理及操作请参阅本书技术第八章的有关章节。



图Ⅱ－7－4　简单差热分析仪原理示意图

Ⅲ. 仪器　试剂

加热电炉	1 套	双孔绝缘小瓷管(孔径约 1 mm)
程序控温仪	1 台	$\alpha-Al_2O_3$(分析纯)
双笔自动平衡记录仪	1 台	$CuSO_4\cdot5H_2O$(分析纯)
沸点测定仪	1 套	铅(化学纯)

镍铬－镍硅铠装热电偶(ϕ3 mm)　　1支　　锡(化学纯)

镍铬丝(ϕ0.5 mm)　　冰水浴

镍硅丝(ϕ0.5 mm)

Ⅳ. 实验步骤

一、热电偶的制备和标定

1. 有关热电偶的制备方法和金属凝固点的测定方法可参见实验六。

2. 铅、锡凝固点的测定。将图Ⅱ－7－4中的样品保持器用一个带宽肩的玻璃样品管替代。管中放入金属铅100 g或金属锡80 g，并覆盖上一层石墨粉。将热电偶的一端确定为热端，将其置于硅油玻璃套管后插入宽肩样品管中。另一端如图插入冰水浴作为参考端。冷、热端的引出线连接于记录温度 T 的记录笔2输入端，量程置于20 mV，并校正好零点和满量程。控制炉温，使其比待测样品熔点高出50 ℃左右，随即让加热炉缓慢冷却。冷却速度以6～8 ℃·min^{-1}为宜，直至凝固点以下50 ℃为止。记录仪将完整地绘出温度随时间变化的全过程。冷却曲线的平台部分对应于样品的凝固点。

3. 水的沸点。沸点测定仪的构造和使用方法参见实验五。将热电偶热端替代水银温度计插于气液两相会合处，测定水的沸点。记录仪上将出现一条平滑直线，其热电势对应于水的沸点。

4. 水的凝固点。将热端与冷端同时置于0 ℃的冰水浴中，在记录仪上同样将出现一条直线。这时的电位差为0 mV。

二、差热分析曲线的绘制

1. 称取 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 约0.7 g和约0.5 g $\alpha-Al_2O_3$ 混合均匀，装入样品保持器左侧孔中。右孔装入约1.2～1.4 g的 Al_2O_3，使参比物高度与样品高度大致相同。将热电偶洗净、烘干，分别直接插入于样品与参比物中。应注意两热电偶插入的位置和深度基本一致。按图Ⅱ－7－4将仪器连接好。升温速率控制为10 ℃·min^{-1}。最高温度可设定在450 ℃。记录温度差的笔1，其量程为2 mV。打开电源，在记录仪上将出现温度和温差随时间变化的两条曲线。同时详细记录各测定条件。

2. 重复上述实验，加热电炉升温速率改为5 ℃·min^{-1}。

3. 按操作规程关闭仪器。

Ⅴ. 数据处理

一、示温热电偶工作曲线。以铅、锡凝固点、水的沸点和冰点对其在记录纸上的相应读数作图，即得该热电偶的温度－读数工作曲线。

二、试从测定样品的原始记录纸上选取若干数据点，作出以 ΔT 对 T 表示的差热分析曲线。

三、指明样品脱水过程出现热效应的次数，各峰的外推起始温度 T_e 和峰顶温度 T_p。粗略估算各个峰的面积。从峰的重叠情况和 T_e、T_p 数值讨论升温速率对差热分析曲线的影响。

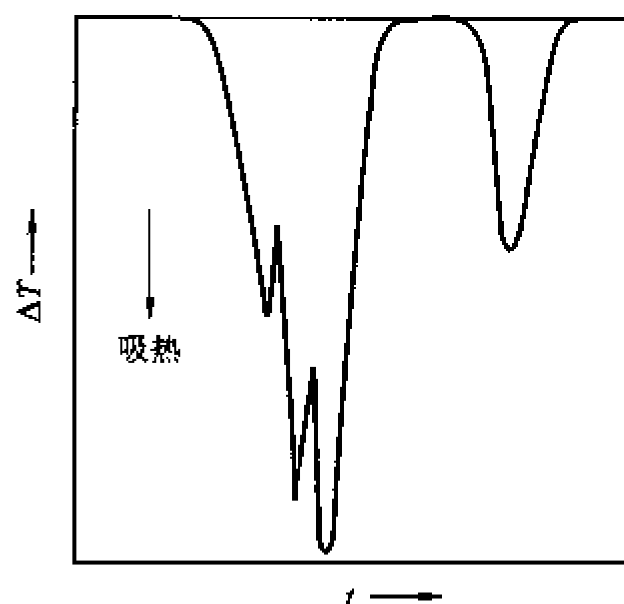
四、文献结果

1. 图Ⅱ－7－5为 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 受热脱水过程的差热分析曲线[2]。其实验操作条件如下：

以 $\alpha-Al_2O_3$ 作为参比物，样品量 50 mg，静态空气，升温速率 10 ℃·min^{-1}。

2．各个峰的温度，文献数据相差较大。有人报道，$CuSO_4\cdot 5H_2O$样品在加热过程中，共有 7 个吸收峰，它们的外延起始温度及相应产物分别为：① 48℃，$CuSO_4\cdot 3H_2O$；② 99℃，$CuSO_4\cdot H_2O$；③ 218℃，$CuSO_4$；④ 685℃，Cu_2OSO_4；⑤ 753℃，CuO；⑥ 1032℃，Cu_2O；⑦ 1135℃，液体 Cu_2O[3]。

3．工作曲线所需相变点温度见附录表 V－5－7。



图Ⅱ－7－5 $CuSO_4\cdot 5H_2O$ 差热分析曲线[2]

Ⅵ．评注启示

一、差热分析已被广泛应用于材料的组成、结构和性能鉴定以及物质的热性质研究等方面。利用热能活化促使样品发生变化来对物质进行研究是热分析的特点之一。它可以在较宽的温度区间内对一种物质进行快速的研究。尽管其实验条件与热力学平衡状态相去甚远，但在一定的操作条件下，它仍是一个有效而可靠的研究手段。热动力学方法的发展为差热分析开辟了更广阔的应用研究领域。差热分析技术较为简便，但在某些领域它有被差示扫描量热法(DSC)取代的趋势。

二、$CuSO_4\cdot 5H_2O$ 的脱水过程具有典型意义，它包括了脱结晶水可能存在的各种特性：多步脱水；机理可能随实验条件而改变；可形成无定型的中间产物；原始样品和中间产物都可能有非化学比组成。例如，存在着 5.07，5.00，4.88，3.02，2.98，1.01 等不同数目结晶水的化合物[4]。

另一方面，$CuSO_4\cdot 5H_2O$ 又有其特殊性，其脱水可分为三个步骤四个热效应[5]。详见本书技术第一章第 V 节。

三、本实验要求学生对热电偶进行标定。

Ⅶ．提问思考

一、试从物质的热容解释图Ⅱ－7－2(b)的基线漂移。

二、根据无机化学知识和差热峰的面积讨论五个结晶水与 $CuSO_4$ 结合的可能形式。

三、从 $CaC_2O_4\cdot H_2O$ 的热分解反应讨论空气和氮气气氛对其差热分析曲线的影响。

四、如采用镍铬－考铜或其他热电偶替代镍铬－镍硅热电偶，优缺点如何？

五、在什么情况下，升温过程与降温过程所得到的差热分析结果相同？在什么情况下，只能采用升温或降温方法？

Ⅷ．参考文献

1 陈镜泓，陈传儒．热分析及其应用．北京：科学出版社，1985．223～256

2 Pope M I and Judd M D. Differntial Thermal Analysis. London: Heyden and Son Led, 1977. 24,61

3 徐国华，袁靖．常用热分析仪器．上海：上海科学技术出版社，1990．42

4 Arkhangelsky I V, Saritskaya I A, Rodinova V.J Therm Anal. 1986(31):1101

5 Wendland W W. Thermochim Acta. 1970(1):419

实验八　气－液色谱法测定非电解质溶液的热力学函数

Ⅰ. 目的要求

一、用气－液色谱法测定正己烷和环己烷在邻苯二甲酸二壬酯溶液中的无限稀释活度系数、偏摩尔溶解焓和偏摩尔超额溶解焓；

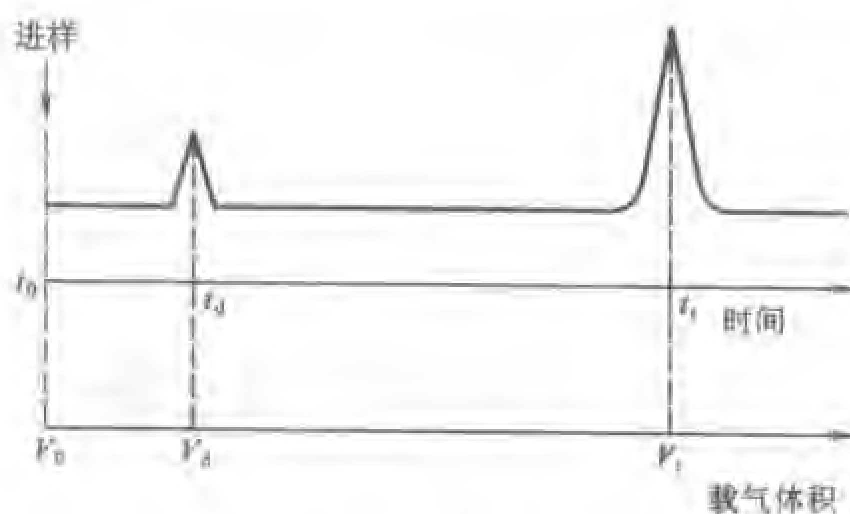
二、熟悉以热导池为检测器的气相色谱仪的工作原理和基本构造，掌握脉冲进样气相色谱仪操作技术；

三、了解气－液色谱法在化学热力学方面的一些应用。

Ⅱ. 基本原理

一、保留值

气－液色谱方法的原理和气相色谱仪的基本构造可参阅仪器十。利用脉冲进样方法可以测定某些溶液体系的热力学函数。作为溶质的色谱试样通过进样口进入色谱仪后，部分留于气相；部分溶解在色谱柱固定液中与固定液组成溶液。作为一种易挥发的液体，溶质必然要在气、液两相之间建立分配平衡。随着载气的流动，溶质样品将被带出色谱柱，经检测器至出口，再通过皂膜流量计排空。检测器所测量的信号通过 A/D 转换由计算机记录。图Ⅱ－8－1 就是一个较为理想的色谱图。图中在 t_d 处的峰意味着色谱仪的气路上有"死空间"存在。根据所测样品和实验条件不同，可选用氦、氢或空气等完全不会与固定相作用的气体，需要时可另行测定。真正的样品峰则出现在 t_r 处。



图Ⅱ－8－1　脉冲进样色谱示意图

从溶质进样到检测器出现浓度极大值所需的时间 t_r 称为保留时间。以皂膜流量计测得的载气流量 F 乘以 t_r 即为保留体积 V_r。F 与 t_d 的乘积 V_d 则称为死体积，它与溶解过程无关，而只与色谱仪的进样器、色谱柱和检测器这三部分的空间大小有关。所以，t_r 与 t_d 之差表征了溶质的溶解或溶液的性质。另一方面，应以色谱柱内载气的真实流速 F_c 来讨论保留体积才较合理。然而，从色谱柱的性质已知，柱内压力是柱长的函数，因而柱内各部位的实际流量也不是个常量，对

此可用压力校正因子 j 加以校正。如再考虑其他因素的影响,则应以单位质量固定液上样品的比保留体积 V_g^0 来表示,才能真正反映溶质与作为溶剂的固定液之间相互作用的特性:

$$V_g^0=(t_r-t_d)\cdot j\cdot\frac{(p_0-p_w)}{p_0}\cdot\frac{273}{T_r}\cdot\frac{F}{m_1} \tag{Ⅱ-8-1}$$

式中

$$j=\frac{3}{2}\cdot\frac{[(p_i/p_0)^2-1]}{[(p_i/p_0)^3-1]} \tag{Ⅱ-8-2}$$

T_r 为皂膜流量计所处的温度(K);p_i、p_0、p_w 分别为色谱柱前压力、出口压力以及 T_r 时水的饱和蒸气压;m_1 为固定液质量。

二、分配系数

设溶质在气、液两相的浓度分别用不同概念来定义,则 273 K 时溶质在两相间的分配系数可表示如下:

$$K_D=\frac{\text{固定液上溶质质量/固定液质量}}{\text{流动相中溶质质量/流动相体积}}=\frac{m_2^s/m_1}{m_2^g/V_d}$$

式中下标 1、2 分别表示固定液和溶质;上标 s、g 分别表示固定液相和气相。

在理想条件下,色谱峰峰形应是对称的。那么,在 t_r 时,恰好有一半溶质被载气带离检查器,另一半则还留在色谱柱内。两部分质量相等,色谱柱内的溶质又分处于气相和液相中。因此

$$V_r^c\frac{m_2^g}{V_d}=V_d^c\frac{m_2^g}{V_d}+V_s\frac{m_2^s}{m_1}\rho_1 \tag{Ⅱ-8-3}$$

这里 ρ_1 是固定液的密度,V_r^c 和 V_d^c 分别表示柱温柱压条件下的保留体积和死体积。移项并作压力和温度校正,得:

$$(t_r-t_d)j\frac{(p_0-p_W)}{p_0}\cdot\frac{273}{T_r}\cdot F\cdot\frac{m_2^g}{V_d}=V_s\rho_1\frac{m_2^s}{m_1} \tag{Ⅱ-8-4}$$

因 $V_s\rho_1=m_1$,再分别与式(Ⅱ-8-1)和式(Ⅱ-8-2)比较,即得:

$$V_g^0=\frac{m_2^s/m_1}{m_2^g/V_d}=K_D \tag{Ⅱ-8-5}$$

三、活度系数

由于脉冲进样量非常小,样品在气、液两相的行为可分别用理想气体方程和拉乌尔(Raoult)定律作近似处理:

$$p_2V_d=nRT_c$$

$$p_2=\frac{m_2^gRT_c}{V_dM_2} \tag{Ⅱ-8-6}$$

$$p_2^*=\frac{p_2}{x_2}=p_2\left(\frac{n_1+n_2}{n_2}\right)\approx p_2\cdot\frac{n_1}{n_2}=p_2\frac{M_2}{M_1}\cdot\frac{m_1}{m_2^s} \tag{Ⅱ-8-7}$$

式中 p_2^* 和 p_2 分别为纯溶质和溶液中溶质的蒸气压;x_2 为溶质在溶液中的摩尔分数;M_1 和 M_2 分别为固定液和溶质的摩尔质量;n_1 和 n_2 分别为它们在溶液中的物质的量。将蒸气压由柱温 T_c 校正至 273 K,并以式(Ⅱ-8-2)和(Ⅱ-8-6)代入式(Ⅱ-8-7),得:

$$p_2^* = p_2 \cdot \frac{273}{T_c} \cdot \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{V_d}{K_D \cdot m_2^g} = \frac{273R}{K_D \cdot M_1} \quad (\text{Ⅱ}-8-8)$$

结合式(Ⅱ－8－5)得：

$$V_g^0 = \frac{273R}{p_2^* \cdot M_1} \quad (\text{Ⅱ}-8-9)$$

实际上，色谱固定液的沸点都较高，蒸气压很低，且摩尔质量和摩尔体积都较大；然而，适于作溶质的样品，其物理性质则与之相去甚远。所以溶液性质往往会偏离拉乌尔定律。不过，在此稀溶液中，溶质分子的实际蒸气压主要取决于溶质与溶剂分子之间的相互作用力，故可用亨利(Henry)定律来处理。所以式(Ⅱ－8－9)可表示为：

$$V_g^0 = \frac{273R}{\gamma_2^\infty p_2^* M_1} \quad (\text{Ⅱ}-8-10\text{a})$$

或

$$\gamma_2^\infty = \frac{273R}{V_g^0 p_2^* M_1} \quad (\text{Ⅱ}-8-10\text{b})$$

上式将色谱的特有概念——比保留体积 V_g^0 与溶液热力学的重要参数——无限稀释的活度系数 γ_2^∞ 相关联。

四、偏摩尔溶解焓和偏摩尔超额溶解焓

根据克劳修斯－克拉贝龙(Clausius－Clapeyron)方程并结合亨利定律，可得：

$$\mathrm{d}(\ln p_2^*/\mathrm{Pa}) = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}\mathrm{d}T \quad (\text{Ⅱ}-8-11\text{a})$$

$$\mathrm{d}[\ln(p_2^* x_2 \gamma_2^\infty/\mathrm{Pa})] = \frac{\Delta_{vap}H_{2,m}}{RT^2}\mathrm{d}T \quad (\text{Ⅱ}-8-11\text{b})$$

$\Delta_{vap}H_{2,m}$ 表示溶质从一溶液中汽化的偏摩尔汽化焓。对于理想溶液，$\gamma_2^\infty = 1$，溶质的分压可用 $p_2^* x_2$ 表示，而其偏摩尔汽化焓与纯溶质的摩尔汽化焓相等，偏摩尔溶解焓等于液化焓，即 $\Delta_{vap}H_{2,m} = \Delta_{vap}H_m = -\Delta_{sol}H_{2,m} = -\Delta_{sol}H_m$。非理想溶液的偏摩尔溶解焓 $\Delta_{sol}H_{2,m}$ 虽也等于 $-\Delta_{vap}H_{2,m}$，但它们与活度系数有关。

将式(Ⅱ－8－10a)取对数并对 $1/T$ 微分，再以式(Ⅱ－8－11b)代入可得：

$$\frac{\mathrm{d}(\ln V_g^0/\mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}})}{\mathrm{d}(1/T)} = -\frac{\mathrm{d}[\ln(p_2^* \cdot \gamma_2^\infty/\mathrm{Pa})]}{\mathrm{d}(1/T)} = \frac{\Delta_{vap}H_{2,m}}{R} \quad (\text{Ⅱ}-8-12)$$

设在一定温度范围内，$\Delta_{vap}H_{2,m}$ 可视为常数，积分可得：

$$\ln(V_g^0/\mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}}) = \frac{\Delta_{vap}H_{2,m}}{RT} + C \quad (\text{Ⅱ}-8-13)$$

将式(Ⅱ－8－11b)与式(Ⅱ－8－11a)两式相减，并代之以溶解焓，则得：

$$\mathrm{d}(\ln\gamma_2^\infty) = \frac{(\Delta_{vap}H_{2,m} - \Delta_{vap}H_m)}{RT^2}\mathrm{d}T = -\frac{(\Delta_{sol}H_{2,m} - \Delta_{sol}H_m)}{RT^2}\mathrm{d}T \quad (\text{Ⅱ}-8-14)$$

与式(Ⅱ－8－13)一样，积分可得：

$$\ln\gamma_2^\infty = \frac{(\Delta_{sol}H_{2,m} - \Delta_{sol}H_m)}{RT} + D = \frac{\Delta_{sol}H^E}{RT} + D \quad (\text{Ⅱ}-8-15)$$

在上式中，C、D 均为积分常数。$\Delta_{sol}H^E$ 为非理想溶液与理想溶液中溶质的溶解焓之差，称偏摩尔超额溶解焓：

$$\Delta_{sol}H^{E}=\Delta_{sol}H_{2,m}-\Delta_{sol}H_{m}=\Delta_{sol}H_{2,m}+\Delta_{vap}H_{m} \qquad (\text{Ⅱ}-8-16)$$

$\gamma_2^{\infty}>1$ 时，溶液对拉乌尔定律产生正偏差，溶质与溶剂分子之间的作用力小于溶质之间的作用力，$\Delta_{sol}H^{E}>0$；反之则相反。

Ⅲ. 仪器　试剂

气相色谱仪	1套	氮气钢瓶	1只
色谱工作站(包括计算机)	1套	微量进样器(100 μL)	1支
停表	1只	正己烷(分析纯)	
红外加热灯		环己烷(分析纯)	
丙酮(分析纯)		邻苯二甲酸二壬酯	

Ⅳ. 实验步骤

一、固定相的制备

根据色谱柱容积大小，于蒸发皿中准确称取一定量的载体(102 白色载体或 6201 红色载体(80～100 目))，再称取相当于载体质量 1/5 左右的邻苯二甲酸二壬酯(色谱试剂)，最后加入适量丙酮以稀释邻苯二甲酸二壬酯。搅拌均匀，然后用红外灯缓慢加热使丙酮完全挥发。再次称量，确定样品是否损失或丙酮是否蒸干。

二、装填色谱柱

选用长 2 m，外径 5 mm 的不锈钢色谱柱管，洗净、干燥。在其一端塞以少量玻璃棉，并将这一端接于粗真空系统。用专用漏斗从另一端加入固定相，同时不断振动色谱柱管，使载体装填紧密、均匀。再取玻璃棉少许塞住。称取蒸发皿中剩余样品质量。

三、安装、检漏及老化

小心将色谱柱装于色谱仪上，通常应使原来接真空系统的一端接在载气的出口方向。

按操作规程检查，确保色谱仪气路及电路连接情况正常。打开氮气钢瓶阀门，利用减压阀和色谱仪的针形阀调节气流流量至 50 mL·min^{-1}左右。将载气出口处堵死，柱前转子流量计的指示应下降至零。这表示气密性良好。如流量计显示有气流，则表示系统漏气。通常可用肥皂水顺次检查各接头处，必要时应再旋紧接头，直至整个气路不漏气。

保持氮气流量，将柱温(或称层析室温度)调到 130 ℃，恒温约 4 h，使固定相老化。注意，切勿超过 150 ℃。

四、测定保留时间

将柱温调到大约 60 ℃，柱前压力约为 2×10^5 Pa(表压为 1.1 kgf·cm^{-2})。打开热导电源并调节桥路电流至 120 mA，气化室温度约为 130 ℃。待色谱工作站记录的基线稳定后便可进样。

用 100 μL 微量注射器吸取一定量样品和部分空气同时进样，进样的同时立即按一下色谱工作站的启动键，计算机将自动记录如图Ⅱ－8－1 所示的图形。根据出峰时间、峰形大小和形状，调节最合适的载气流量和进样体积。一般来说，进样量可尽量减小。有时也可用 10 μL 微量进样器。

重复测定数次，取保留时间的平均值。记下柱前压力、大气压力，层析室温度、皂膜流量计处温度，并用皂膜流量计测定载气流量。

微量进样器比较精密，切勿将针芯的不锈钢丝拉出针筒外，还应保持清洁。

五、保留时间与柱温的关系

升高层析室温度，测不同柱温下的保留时间及其他数据。每次升温幅度可控制在 5 ℃，从 60 ℃ 测到 90 ℃。共测定七组数据。每个温度测定 3 次，每次的时间误差不超过 0.5 s(或 0.008 min)。

六、实验完毕后，首先逐一关闭各个部分开关，然后再关电源。待层析室温度接近室温后再关闭气源。

Ⅴ. 数据处理

一、纯物质的饱和蒸气压

1. 正己烷

$$p_2^* /\text{mmHg} = \exp[15.834 - 2\,693.8/(224.11 + t/℃)]$$

$$p_2^* /\text{Pa} = 133.3 \times \exp[15.834 - 2\,693.8/(224.11 + t/℃)]$$

或

$$p_2^* /\text{mmHg} = \exp[17.79 - 3\,811/(T/\text{K})]$$

$$p_2^* /\text{Pa} = 133.3 \times \exp[17.79 - 3\,811/(T/\text{K})]$$

方程适用范围为 −10～90 ℃；方程来源：文献[2]$D-214$。

2. 环己烷

$$p_2^* /\text{mmHg} = \exp[15.957 - 2\,879.9/(228.20 + t/℃)]$$

$$p_2^* /\text{Pa} = 133.3 \times \exp[15.957 - 2\,879.9/(228.20 + t/℃)]$$

3. 水

$$p_w /\text{mmHg} = 4.582\,9 + 0.331\,73 t/℃ + 1.111\,3 \times 10^{-2}(t/℃)^2 + 1.619\,6 \times 10^{-4}(t/℃)^3 + 3.595\,7 \times 10^{-6}(t/℃)^4$$

$$p_w /\text{Pa} = 6.110\,0 \times 10^2 + 4.422\,7 \times 10 t/℃ + 1.481\,6(t/℃)^2 + 2.159\,3 \times 10^{-2}(t/℃)^3 + 4.793\,9 \times 10^{-4}(t/℃)^4$$

数据来源：文献[2]$D-189$。适用温度范围：0～40 ℃。

二、比保留体积和活度系数

根据式(Ⅱ-8-1)可计算出不同柱温时的 V_g^0，固定液质量 m_1 可按固定相实际制备数据和用量求得。由式(Ⅱ-8-10b)求算出 γ_2^∞。

三、偏摩尔溶解焓和偏摩尔超额溶解焓

以正己烷和环己烷在不同柱温时测得的 $\ln(V_g^0/\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$ 和 $\ln\gamma_2^\infty$ 对 $1/T_c$ 作图。由其斜率可按式(Ⅱ-8-13)和式(Ⅱ-8-15)分别求出该组分的偏摩尔溶解焓 $\Delta_{sol}H_{2,m}$ 和偏摩尔超额溶解焓 $\Delta_{sol}H^E$。

四、摩尔汽化焓

由式(Ⅱ-8-16)可计算纯态正己烷和环己烷的 $\Delta_{vap}H_m$，并与实验二的结果相比较。

五、文献值

表Ⅱ-8-1　正己烷和环己烷的某些热力学数据①

			正己烷	环己烷	参考文献
	b.p./℃		68.95	80.75	[2]
	$\Delta_{vap}H_m$/kJ·mol^{-1}		31.91	32.76	[2]
在邻苯二甲酸二壬酯无限稀释溶液中	γ_2^{∞}(30℃)		1.203	0.932	[3]
	$\Delta_{sol}H_{2,m}$/kJ·mol^{-1}		-29.10	-30.07	
	$\Delta_{sol}S_{2,m}$/J·mol^{-1}·K^{-1}		-86.08*	-83.56*	
	$\frac{\Delta_{sol}G_{2,m}}{kJ\cdot mol^{-1}}$	50.6℃	-1.229	-3.020	
		59.6℃	-0.460	-2.271	
		70.0℃	-0.450	-1.387	
		79.9℃	1.294	-0.566	
		90.0℃	2.158	-0.275	[4]
	$\Delta_{sol}H^E$/kJ·mol^{-1}		1.403	1.579	
	$\Delta_{sol}S^E$/J·mol^{-1}·K^{-1}		3.12*	6.07*	
	$\Delta_{sol}S^E$	50.6℃	0.402	0.301	
		59.6℃	0.355	-0.382	
		70.0℃	0.336	-0.434	
		79.9℃	0.301	-0.494	
		90.0℃	0.277	-0.548	

* 50~90℃数据平均。

Ⅵ. 评注启示

一、除偏摩尔溶解焓和偏摩尔超溶解焓外，偏摩尔溶解熵变和偏摩尔溶解吉布斯(Gibbs)自由能变化值及其超额函数也是很有意义的热力学数据。

可以推导得到以下计算式[5]：

$$\ln(V_g^0/\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}) = -\frac{\Delta_{sol}G}{RT} + \ln(273.2R/\rho_1) = -\frac{\Delta_{sol}H}{RT} + \frac{\Delta_{sol}S}{R} + \ln(273.2R/\rho_1) \tag{Ⅱ-8-17}$$

显然，只要已知 ρ_1，从实验数据就可求出 $\Delta_{sol}S$ 和 $\Delta_{sol}G$②。

凯瑟(Kaiser)认为，溶解过程的热力学函数变化可分为理想状态和超额两个部分。偏摩尔超额溶解自由能和熵变可分别用下式表示[6]：

$$\Delta_{sol}G^E = RT\ln\gamma^{\infty} \tag{Ⅱ-8-18}$$

和

$$\Delta_{sol}S^E = -\frac{\Delta_{sol}H^E - \Delta_{sol}G^E}{T} \tag{Ⅱ-8-19}$$

① $\Delta_{sol}S_{2,m}$是偏摩尔溶解熵，$\Delta_{sol}G_{2,m}$是偏摩尔溶解吉布斯自由能，$\Delta_{sol}S^E$是偏摩尔超额溶解熵。

② 引文中 $\Delta_{sol}S_m$即为偏摩尔溶解熵，$\Delta_{sol}H_m$即为偏摩尔溶解焓，$\Delta_{sol}G_m$即为偏摩尔溶解吉布斯自由能。

根据上述两式即可对本实验的测定结果作进一步计算①。

二、吸附热。在气固色谱实验中,同样可以进行类似的测定。不过,由式(Ⅱ-8-13)求得的是气体样品在固相吸附剂上的吸附焓 $\Delta_s H$,而其吸附熵 $\Delta_s S$ 可根据下式计算[7]:

$$\ln(V_g^0/\mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}}) = -\frac{\Delta_s H}{RT} + \frac{\Delta_s S}{R} + \ln(273RS) \qquad (Ⅱ-8-20)$$

式中 S 为固定相的比表面积。

三、温度和压力的测定。柱温的测量精度不仅影响到 $\ln(V_g^0/\mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}}) - 1/T$ 和 $\ln\gamma_g^\infty - 1/T$ 线性的可靠性,而且还将对 p_2^* 的计算和 γ_2^∞ 数值的确定带来较大的影响。所以应使用较精确的温度计,精度以 ±0.1 ℃ 为宜;测温点的位置也必须慎重确定。本实验采用精度为 ±0.1 ℃ 的数显温度计进行测量。

商品色谱仪的柱前压力表应换装成精密压力表。0.4 级则可与其他测量误差相匹配,也可以利用气体进样六通阀接一U型水银差压计。

式(Ⅱ-8-1)的 p_W 指的是皂膜流量计所处温度下水的饱和蒸气压。可在载气出口处串联一个水蒸气预饱和管以确保 p_W 数值的正确、可靠。

本实验的出峰时间由色谱工作站来测定,具体的软件使用可在实验前参照说明书。必须注意,由于采用氮气作载气时,空气和正己烷出峰方向相反,必须采用软件来设置负峰反转。确保两个保留时间都可以测定。

四、6 个学时的教学时间内,不可能由学生自制固定相、装柱和老化。这些环节另行安排示范,或可通过仪器分析实验课掌握。若将此实验与实验二(纯液体饱和蒸气压的测定)同时进行,并且只做正己烷或环己烷中的一种,则 $\Delta_{vap}H_m$ 可由实验直接求得并作比较。

Ⅶ. 提问思考

一、如采用氢气作为载气,实验中应注意哪些问题?如何确定气液色谱实验的各个操作条件(如温度、桥路电流、载气流量、空气进样量等)?

二、从 γ_2^∞ 数值讨论正己烷在邻苯二甲酸二壬酯的溶液对拉乌尔定律的偏差。

三、什么样的溶液体系才适于用气液色谱法测定其热力学函数?

四、试从热力学函数对温度的依赖关系与实验测量误差两个角度讨论测定温度范围的合理选择。

Ⅷ. 参考资料

1 金鑫荣. 气相色谱法. 北京:高等教育出版社,1987. 40~65

2 Weast R C (Ed). CRC Handbook of Chemistry and Physics. Florida:CRC Press, Boca Raton, 1985—1986

3 Laub R J, Pecsok R L. Physicochemical Applications of Gas Chromatography. John Wiley and Sons, 1978. 20, 110~118

4 李民,刘衍光,傅伟康,金玲娣,项一非. 气相色谱法测非电解质溶液热力学函数值的实验条件选择. 化

---

① 引文中 $\Delta_{sol}S^E$ 即为偏摩尔超额溶解熵,$\Delta_{sol}H^E$ 即为偏摩尔超额溶解焓,$\Delta_{sol}G^E$ 即为偏摩尔超额溶解吉布斯自由能,应写成 $\Delta_{sol}G^E$。

学通报，1988(4):54

5 Cai Xian－e，Ma Chunrong，Zhu Jing，Thermochim Acta，1990(164)：111

6 Kaiser M A，in R L Grob(Ed). Modern Practice of Gas Chromatography. John Wiley and Sons，Inc，1977. 570

7 蔡显鄂，邓海滨，朱京. 气相色谱吸附过程的热力学函数变化及规律探讨. 化学学报，1988(46)：49

实验九　核磁共振法测定质子化反应的平衡常数

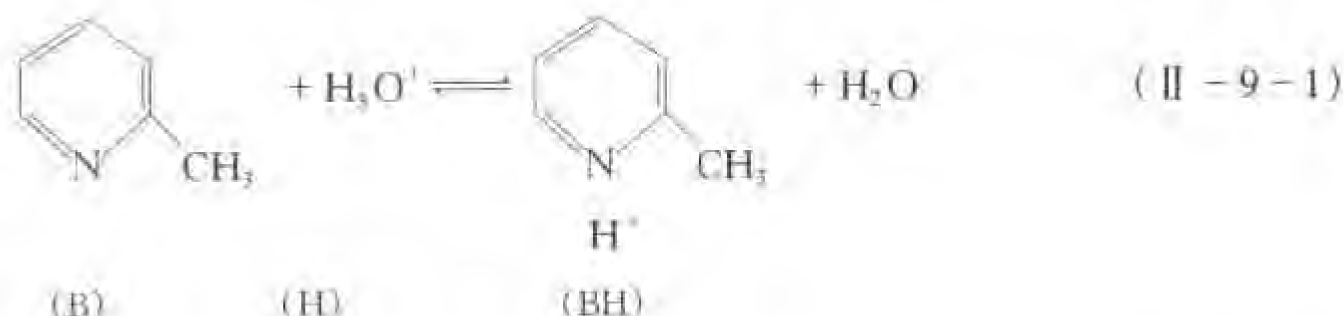
Ⅰ．目的要求

一、了解核磁共振实验方法的基础知识和基本操作；

二、掌握核磁共振法测定邻甲基吡啶质子化反应平衡常数的基本原理。

Ⅱ．基本原理

具有吡啶结构的化合物在酸性水溶液中会发生质子化作用。本实验以邻甲基吡啶为例，其质子化反应如下：



其平衡常数表示式为：

$$K=\frac{c_{BH}}{c_B c_H} \qquad (Ⅱ-9-2a)$$

$$\lg(K\cdot[c])=pH+\lg\frac{c_{BH}}{c_B} \qquad (Ⅱ-9-2b)$$

邻甲基吡啶与相应的质子化正离子的 α 位甲基所处化学环境不同，其质子的核磁共振吸收峰的化学位移 δ 亦不同。根据式(Ⅱ－9－1)，在强碱溶液中 $c_B \gg c_{BH}$ 可以忽略 c_{BH}，相应的甲基质子化学位移为 δ_B；在强酸性溶液中 $c_{BH} \gg c_B$，可认为只有 BH 存在，相应的甲基质子化学位移为 δ_{BH}。在弱酸、弱碱或中性溶液中 B 和 BH 共存，二者处于快速动态平衡中，所测得的甲基质子的化学位移 δ 是 δ_B 和 δ_{BH} 的权重平均值，三者与两化合物的摩尔分数之间的关系为：

$$\delta=x_B\delta_B+x_{BH}\delta_{BH} \qquad (Ⅱ-9-3)$$

其中 x_B，x_{BH} 分别为溶液中 B 和 BH 两者的摩尔分数，

$$x_B+x_{BH}=1 \qquad (Ⅱ-9-4)$$

由以上两式可推出：

$$x_{BH}=\frac{\delta-\delta_B}{\delta_{BH}-\delta_B} \qquad (Ⅱ-9-5a)$$

$$x_B = \frac{\delta_{BH} - \delta}{\delta_{BH} - \delta_B} \qquad (\text{II} - 9 - 5b)$$

则有：

$$\frac{c_{BH}}{c_B} = \frac{x_{BH}}{x_B} = \frac{\delta - \delta_B}{\delta_{BH} - \delta} \qquad (\text{II} - 9 - 6)$$

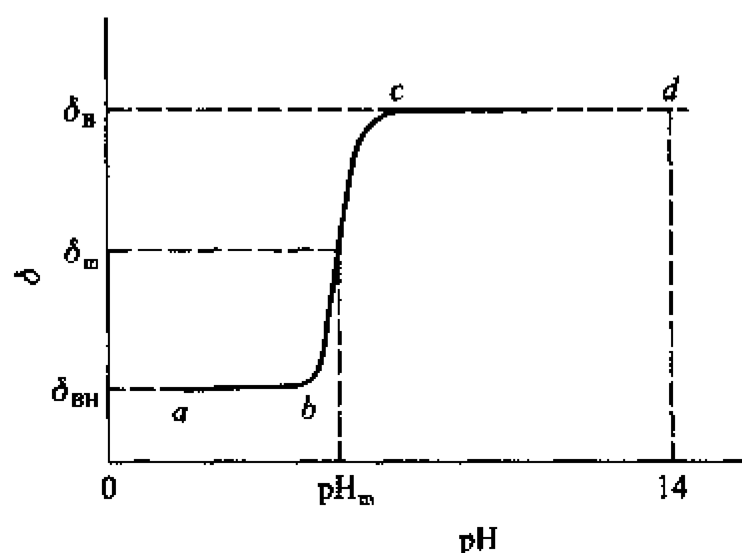
式(Ⅱ－9－6)代入式(Ⅱ－9－2b)，得：

$$\lg(K \cdot [c]) = \text{pH} + \lg \frac{\delta - \delta_B}{\delta_{BH} - \delta} \qquad (\text{II} - 9 - 7)$$

与 δ_B 相比较，δ_{BH} 更处于弱场，δ 处于 δ_B 与 δ_{BH} 之间。由式(Ⅱ－9－7)可知，只要测出 δ_B、δ_{BH} 及在某一 pH 条件下的 δ 值，则可求得反应的平衡常数。显然，最合适的条件应为摩尔分数 x_B、x_{BH} 均为 0.5 时的条件，此时化学位移 δ 处于 δ_B 和 δ_{BH} 之间的中点处，记为 δ_m，pH 值记为 pH_m，平衡常数则为：

$$\lg(K \cdot [c]) = \text{pH}_m \qquad (\text{II} - 9 - 8)$$

配制一系列 pH 值不同的溶液，测定其化学位移 δ，以 δ 对 pH 作图，得如图Ⅱ－9－1 所示的曲线。从图中可确定 δ_B、δ_{BH}、δ_m 和 pH_m，从而由式(Ⅱ－9－8)确定平衡常数 K。



图Ⅱ－9－1　吡啶甲基质子 δ 与 pH 的关系曲线

本实验以氯化四甲基铵($(CH_3)_4NCl$)作为内标物($\delta = 3.2$)，确定吡啶甲基质子的化学位移 δ。

Ⅲ．仪器　试剂

R－1500A 傅里叶核磁共振仪或其他类似仪器

酸度计	1 台	HCl 溶液(1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
容量瓶(10 mL)	12 只	NaOH 溶液(1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
容量瓶(100 mL)	1 只	氯化四甲基铵饱和水溶液
邻甲基吡啶(分析纯)		

Ⅳ．实验步骤

一、溶液配制

称取邻甲基吡啶约 8 g,用 1 $mol \cdot L^{-1}$的盐酸溶液溶解并稀释至 100 mL。在 12 只容量瓶中各移入 7 mL 借助酸度计用 HCl 和 NaOH 溶液调节其 pH 值。为作图方便,各溶液的 pH 值可取如下数值:0.7,1.5,3.0,5.0,6.0,7.0,8.0,9.0,10.0,11.0。然后以水调节溶液体积至刻度,再准确测定其 pH。在每个溶液中分别加入 0.7 mL 饱和氯化四甲基铵($\delta = 3.2$)溶液,混合,分别装入核磁共振样品管(溶液高度为 3～4 cm)。

二、仪器调节

测定样品均要在预热器中预热 5～10 min,以含 TMS 的溶液作为基准,调节仪器的零点和分辨率,有关操作参见仪器十四。

三、测定甲基吡啶化合物核磁共振谱

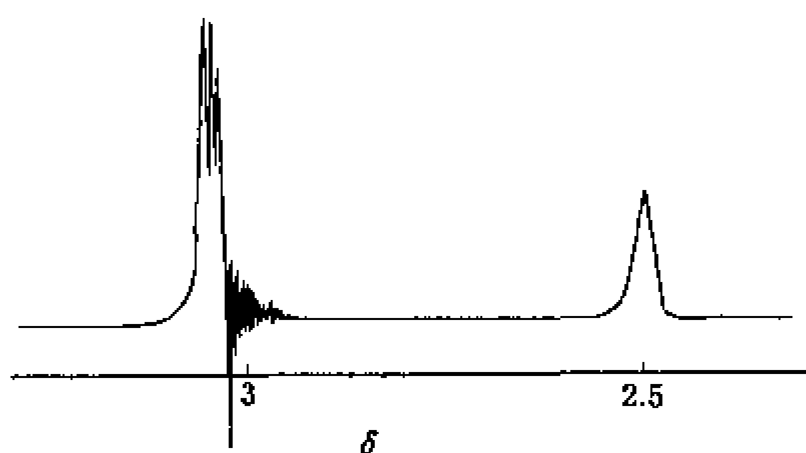
1. 设定测量条件

谱宽:　10	数据点:8 K
90°脉宽:20 μs	采样次数:4 次
脉冲间隔:6 s	

2. 分别对不同浓度的样品进行采样、谱图处理,并得到一系列 NMR 谱图。

Ⅴ. 数据处理

1. 实验得到如图Ⅱ－9－2 所示的两化合物的甲基质子峰。从图谱中测出甲基吡啶的甲基质子峰与氯化四甲基铵质子峰之间的相对化学位移,并算出相对于 TMS 的化学位移。并计算出各样品的 δ 值。



图Ⅱ－9－2　甲基吡啶的甲基质子峰与内标物质子峰示意图

2. 将甲基吡啶甲基质子的化学位移 δ 对 pH 作图(如图Ⅱ－9－1),由图中确定 δ_B、δ_{BH},再找出中点值化学位移 δ_m,就可得到相应的 pH_m,由式(Ⅱ－9－8)计算出 $\lg(K \cdot [c])$及 K。

3. 在图Ⅱ－9－1 的曲线跃变区间隔取几点,将各点数据通过(Ⅱ－9－7)式计算 $\lg(K \cdot [c])$及 K 并与中点处计算得到的 K 值作比较。

4. 文献值

文献中,平衡常数多以 pK_a 表示,其数值等于 $\lg(K \cdot [c])$。

$\lg(K\cdot[c])$	2-甲基吡啶	3-甲基吡啶	4-甲基吡啶	参考资料
pK_a(37℃)	5.65±0.07	5.52±0.04	5.88±0.35	[1]
pK_a(25℃)	7.98	7.96	7.96	[2]

Ⅵ. 提问思考

一、TMS定位后零点随时间增长会发生漂移,这对实验有影响吗? 为什么?

二、在测量过程中,由于仪器的高频场强或波幅的变化,会引起质子峰的面积和峰高发生变化,这对测量结果有影响吗? 为什么?

三、若12个不同pH的样品中,甲基吡啶浓度略有差异,这对测量结果有影响吗? 为什么?

Ⅶ. 参考资料

1 Handloser C S, Chakrabarty M R, Mosher M W. J Chem Educ, 1973(50):510

2 Buckingham J. Dictionary of Organic Compounds. 5th edn. Chapman and Hall, 1982(4):4042

B. 电 化 学

实验十 原电池电动势的测定及其应用

Ⅰ. 目的要求

一、测定 Zn－Cu 电池的电动势和 Cu、Zn 电极的电极电势；

二、学会一些电极的制备和处理方法；

三、掌握电位差计(包括数字式电子电位差计)的测量原理和正确使用方法。

Ⅱ. 基本原理

原电池由正、负两极和电解质组成。电池在放电过程中，正极上发生还原反应，负极则发生氧化反应，电池反应是电池中所有反应的总和。

电池除可用作电源外，还可用它来研究构成此电池的化学反应的热力学性质，从化学热力学得知，在恒温、恒压、可逆条件下，电池反应有以下关系：

$$\Delta_r G_m = -nFE \qquad (Ⅱ-10-1)$$

式中 $\Delta_r G_m$ 是电池反应的吉布斯自由能增量；n 为电极反应中电子得失数；F 为法拉第常数；E 为电池的电动势。从式中可知，测得电池的电动势 E 后，便可求得 $\Delta_r G_m$，进而又可求得其他热力学参数。但须注意，首先要求被测电池反应本身是可逆的，即要求电池的电极反应是可逆的，并且不存在不可逆的液接界。同时要求电池必须在可逆情况下工作，即放电和充电过程都必须在准平衡状态下进行，此时只允许有无限小的电流通过电池。因此，在用电化学方法研究化学反应的热力学性质时，所设计的电池应尽量避免出现液接界，在精确度要求不高的测量中，常用"盐桥"来减小液接界电势。请参见技术第二章。

为了使电池反应在接近热力学可逆条件下进行，一般均采用电位差计测量电池的电动势。原电池电动势主要是两个电极的电极电势的代数和，如能分别测定出两个电极的电势，就可计算得到由它们组成的电池电动势。由(Ⅱ－10－1)式可推导出电池电动势以及电极电势的表达式。下面以锌－铜电池为例进行分析。

电池表示式为：　　$Zn|ZnSO_4(m_1)\|CuSO_4(m_2)|Cu$

符号"|"代表固相(Zn 或 Cu)和液相($ZnSO_4$ 或 $CuSO_4$)两相界面；"‖"代表连通两个液相的"盐桥"；m_1 和 m_2 分别为 $ZnSO_4$ 和 $CuSO_4$ 的质量摩尔浓度。

当电池放电时：

负极起氧化反应　　

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+}(a(Zn^{2+})) + 2e^-$$

正极起还原反应　　

$$Cu^{2+}(a(Cu^{2+})) + 2e^- \longrightarrow Cu$$

电池总反应为　　

$$Zn + Cu^{2+}(a(Cu^{2+})) \longrightarrow Zn^{2+}(a(Zn^{2+})) + Cu$$

电池反应的吉布斯自由能变化值为：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln \frac{a(Zn^{2+})\cdot a(Cu)}{a(Cu^{2+})\cdot a(Zn)} \qquad (Ⅱ-10-2)$$

上述式中 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 为标准态时自由能的变化值；a 为物质的活度，纯固体物质的活度等于1，则有：

$$a(Zn) = a(Cu) = 1 \qquad (Ⅱ-10-3)$$

在标准态时，$a(Zn^{2+}) = a(Cu^{2+}) = 1$，则有：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} = -nFE^{\ominus} \qquad (Ⅱ-10-4)$$

式中 $E^{\ominus}$ 为电池的标准电动势。由(Ⅱ-10-1)至(Ⅱ-10-4)式可解得：

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF}\ln \frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})} \qquad (Ⅱ-10-5)$$

对于任一电池，其电动势等于两个电极电势之差值，其计算式为：

$$E = \varphi_{+}(右,还原电势) - \varphi_{-}(左,还原电势) \qquad (Ⅱ-10-6)$$

对锌-铜电池而言，

$$\varphi_{+} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln \frac{1}{a(Cu^{2+})} \qquad (Ⅱ-10-7)$$

$$\varphi_{-} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln \frac{1}{a(Zn^{2+})} \qquad (Ⅱ-10-8)$$

式中 $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\ominus}$ 和 $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\ominus}$ 是当 $a(Cu^{2+}) = a(Zn^{2+}) = 1$ 时，铜电极和锌电极的标准电极电势。

对于单个离子，其活度是无法测定的，但强电解质的活度与物质的平均质量摩尔浓度和平均活度系数之间有以下关系：

$$a(Zn^{2+}) = \gamma_{\pm} m_1 \qquad (Ⅱ-10-9)$$

$$a(Cu^{2+}) = \gamma_{\pm} m_2 \qquad (Ⅱ-10-10)$$

$\gamma_{\pm}$ 是离子的平均离子活度系数。其数值大小与物质浓度、离子的种类、实验温度等因素有关。$\gamma_{\pm}$ 的数值可参见附录五表Ⅴ-5-30。

在电化学中，电极电势的绝对值至今无法测定，在实际测量中是以某一电极的电极电势作为零标准，然后将其他的电极(被研究电极)与它组成电池，测量其间的电动势，则该电动势即为该被测电极的电动势。被测电极在电池中的正、负极性，可由它与零标准电极两者的还原电势比较而确定。通常将氢电极在氢气压力为 101 325 Pa，溶液中氢离子活度为1时的电极电势规定为零伏，称为标准氢电极，然后与其他被测电极进行比较。

由于使用标准氢电极不方便，在实际测定时往往采用第二级的标准电极(参阅技术第二章)。甘汞电极(SCE)是其中最常用的一种。这些电极与标准氢电极比较而得到的电势已精确测出，参见附录五表Ⅴ-5-23至Ⅴ-5-25。

以上所讨论的电池是在电池总反应中发生了化学变化，因而被称为化学电池。还有一类电池叫做浓差电池，这种电池在净作用过程中，仅仅是一种物质从高浓度(或高压力)状态向低浓度(或低压力)状态转移，从而产生电动势，而这种电池的标准电动势 $E^{\ominus}$ 等于零伏。

例如电池： $Cu|CuSO_4(0.01\ mol\cdot L^{-1})\|CuSO_4(0.1\ mol\cdot L^{-1})|Cu$ 就是浓差电池的一种。

电池电动势的测量工作必须在电池处于可逆条件下进行，因此根据对消法原理(在外电路上

加一个方向相反而电动势几乎相等的电池)设计了一种电位差计,以满足测量工作的要求。电位差计的工作原理及使用方法参阅仪器六的有关章节。必须指出,电极电势的大小,不仅与电极种类、溶液浓度有关,而且与温度有关。在附录五表Ⅴ-5-22中列出的数据,是在298 K时,以水为溶剂的各种电极的标准电极电势。本实验是在实验温度下测得的电极电势 φ_T,由(Ⅱ-10-7)式和(Ⅱ-10-8)式计算 $\varphi_T^\ominus$。为了方便起见,可采用下式求出298 K时的标准电极电势 $\varphi_{298}^\ominus$:

$$\varphi_T^\ominus = \varphi_{298}^\ominus + \alpha(T-298) + \frac{1}{2}\beta(T-298)^2$$

式中 α、β 为电池电极的温度系数。对 Zn-Cu 电池来说:

铜电极(Cu^{2+}/Cu),$\alpha = -0.000\,016\ V \cdot K^{-1}$,$\beta = 0$

锌电极[$Zn^{2+}/Zn(Hg)$],$\alpha = 0.000\,1\ V \cdot K^{-1}$,$\beta = 0.62 \times 10^{-6}\ V \cdot K^{-2}$

Ⅲ. 仪器 试剂

UJ-25型电位差计	数字式电位差计
标准电池	针筒
检流计	毫安表
电池(3 V)	镀铜溶液
饱和甘汞电极	饱和硝酸亚汞
电极管	硫酸锌(分析纯)
铜、锌、银、铂电极	硫酸铜(分析纯)
电极架	氯化钾(分析纯)
电镀装置	$0.1\ mol \cdot L^{-1}$ HCl

Ⅳ. 实验步骤

一、电极制备

1. 银/氯化银电极

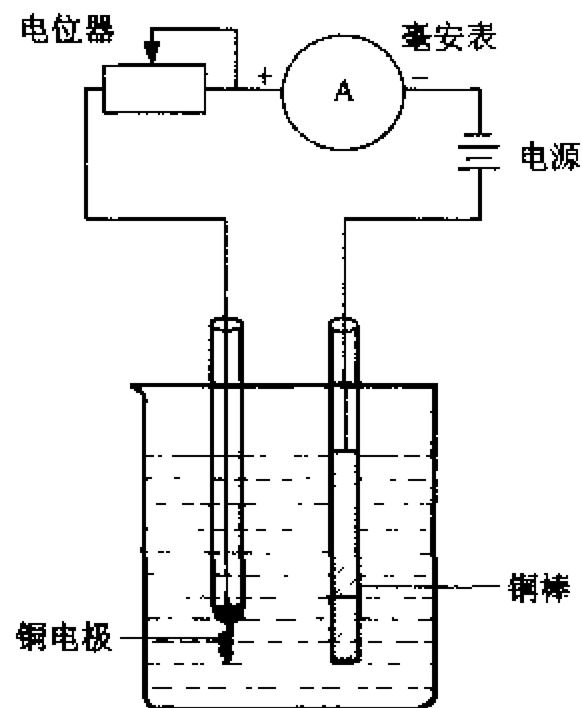
取一段直径为1 mm的纯银丝,先用丙酮洗去表面的油污,在 $3\ mol \cdot L^{-1}$ HNO_3 溶液中浸蚀一下,再用蒸馏水洗净其表面,然后放入含有 $0.1\ mol \cdot L^{-1}$ HCl 的50 mL烧杯中(银丝浸入溶液约3 cm)进行恒电流阳极氧化(装置如图Ⅱ-10-1所示,须注意电源的极性),用铂丝作阴极,所用阳极电流密度约为 $0.4\ mA \cdot cm^{-2}$,时间为30 min。氧化后的Ag/AgCl丝呈紫褐色,用蒸馏水洗净电极表面后放入盛有饱和KCl与饱和AgCl溶液的玻璃电极管中,然后将电极浸泡在饱和KCl溶液中备用。银/氯化银参比电极的电极电位参见技术第二章的有关章节。

2. 锌电极

用 $6\ mol \cdot L^{-1}$ 硫酸浸洗锌电极以除去表面上的氧化层,取出后用水洗涤,再用蒸馏水淋洗,然后放入含有饱和硝酸亚汞溶液和棉花的烧杯中,在棉花上摩擦3~5 s,使锌电极表面上形成一层均匀的锌汞齐,再用蒸馏水淋洗。把处理好的锌电极插入清洁的电极管内并塞紧,将电极管的虹吸管管口插入盛有 $0.1\ mol \cdot L^{-1}$ $ZnSO_4$ 溶液的小烧杯内,用针管或吸气球自支管抽气,将溶液吸入电极管至高出电极约1 cm,停止抽气,旋紧夹子。电极的虹吸管内(包括管口)不可有气泡,也不能有漏液现象。

3. 铜电极

将铜电极在 6 mol·L^{-1}硝酸溶液内浸洗，除去氧化层和杂物，然后取出用水冲洗，再用蒸馏水淋洗。将铜电极置于电镀烧杯中作阴极，另取一个经清洁处理的铜棒作阳极，进行电镀，电流密度控制在 10 mA·cm^{-2}为宜。其电镀装置如图Ⅱ－10－1 所示，电镀 1 h。由于铜表面极易氧化，故须在测量前进行电镀，且尽量使铜电极在空气中暴露的时间少一些。装配铜电极的方法与锌电极相同。



图Ⅱ－10－1 制备电极的电镀装置

二、电池组合

按图Ⅱ－10－2 所示，将饱和 KCl 溶液注入 50 mL 的小烧杯内作为盐桥，将上面制备的锌电极的虹吸管置于小烧杯内并与 KCl 溶液接触，再放入饱和甘汞电极，即成下列电池：

$Zn|ZnSO_4(0.100\ 0\ mol \cdot L^{-1})\|KCl(饱和)|Hg_2Cl_2|Hg$

同法分别组成下列电池进行测量：

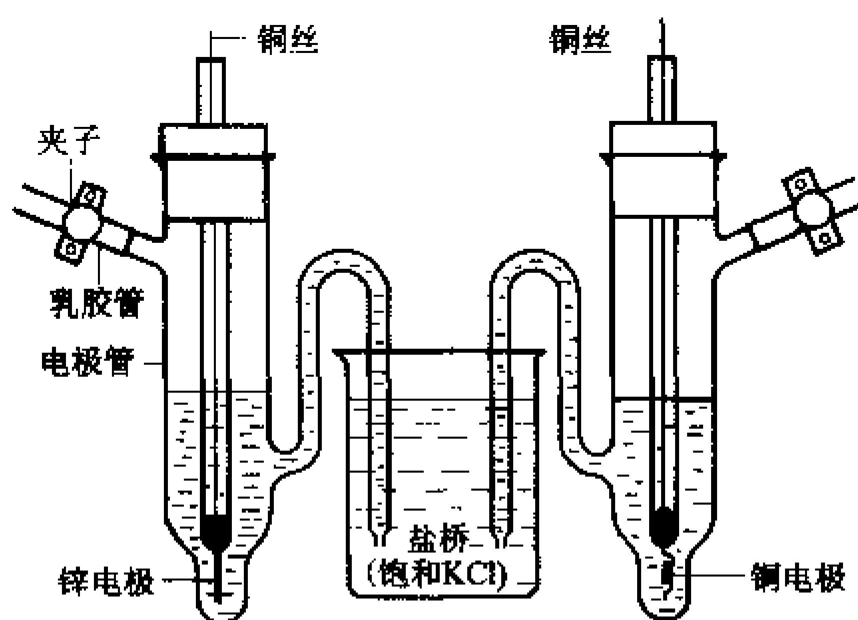
$Zn|ZnSO_4(0.100\ 0 mol \cdot L^{-1})\|KCl(饱和)|AgCl|Ag$

$Hg|Hg_2Cl_2|KCl(饱和)\|CuSO_4(0.100\ 0\ mol \cdot L^{-1})|Cu$

$Ag|AgCl|KCl(饱和)\|CuSO_4(0.100\ 0\ mol \cdot L^{-1})|Cu$

$Zn|ZnSO_4(0.100\ 0\ mol \cdot L^{-1})\|CuSO_4(0.100\ 0\ mol \cdot L^{-1})|Cu$

$Cu|CuSO_4(0.010\ 0\ mol \cdot L^{-1})\|CuSO_4(0.100\ 0\ mol \cdot L^{-1})|Cu$



图Ⅱ－10－2 电池装置示意图

三、电动势测定

1. 按照电位差计电路图，接好电动势测量线路。

2. 根据标准电池的温度系数，计算实验温度下的标准电池电动势。以此对电位差计进行标定。

3. 分别用电位差计和数字式电位差计测定以上 6 个电池的电动势。

Ⅴ. 数据处理

一、根据饱和甘汞电极的电极电势温度校正公式,计算实验温度下的电极电势:

$$\varphi_{SCE}/V = 0.241\ 5 - 7.61 \times 10^{-4}(T/K - 298) \qquad (Ⅱ-10-11)$$

二、根据测定的各电池的电动势,分别计算铜、锌电极的 φ_T, $\varphi_T^{\ominus}$, $\varphi_{298}^{\ominus}$。

三、根据有关公式计算 Zn－Cu 电池的理论电动势 $E_{理}$,并与实验值 $E_{实}$进行比较。

四、有关文献数据

表Ⅱ－10－1　Cu、Zn 电极的温度系数及标准电极电势

电极	电极反应	$\alpha \times 10^3/(V/K)$	$\beta \times 10^6/(V/K^2)$	$\varphi_{298}^{\ominus}/V$
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	－0.016	—	0.341 9
$Zn^{2+}/Zn(Hg)$	$(Hg) + Zn^{2+} + 2e^- = Zn(Hg)$	0.100	0.62	0.762 7

Ⅵ. 评注启示

一、电动势的测量方法,在物理化学研究工作中具有重要的实际意义,通过电池电动势的测量可以获得氧化还原体系的许多热力学数据。如平衡常数、电解质活度及活度系数、离解常数、溶解度、络合常数、酸碱度以及某些热力学函数改变量等。

二、电动势的测量方法属于平衡测量,在测量过程中尽可能的做到在可逆条件下进行。为此应注意以下几点:

1. 测量前可根据电化学基本知识初步估算一下被测电池的电动势大小,以便在测量时能迅速找到平衡点,这样可避免电极极化。

2. 要选择最佳实验条件使电极处于平衡状态。制备锌电极要锌汞齐化,成为 Zn(Hg),而不直接用锌棒。因为锌棒中不可避免地会含有其他金属杂质,在溶液中本身会成为微电池,锌电极电势较低(－0.762 7 V),在溶液中,氢离子会在锌的杂质(金属)上放电,且锌是较活泼的金属,易被氧化。如果直接用锌棒做电极,将严重影响测量结果的准确度。锌汞齐化能使锌溶解于汞中,或者说锌原子扩散在惰性金属汞中,处于饱和的平衡状态,此时锌的活度仍等于 1,氢在汞上的超电势较大,在该实验条件下,不会释放出氢气。所以汞齐化后,锌电极易建立平衡。制备铜电极也应注意:电镀前,铜电极基材表面要求平整清洁,电镀时,电流密度不宜过大,一般控制在 $20\ mA\cdot cm^{-2}$左右,以保证镀层紧密。电镀后,电极不宜在空气中暴露时间过长,否则会使镀层氧化,应尽快洗净,置于电极管中,用溶液浸没,并超出 1 cm 左右,同时尽快进行测量。

3. 为了判断所测量的电动势是否为平衡电势,一般应在 15 min 左右的时间内,等间隔地测量 7～8 个数据。若这些数据是在平均值附近摆动,偏差小于 ±0.5 mV,则可认为已达平衡,并取最后三个数据的平均值作为该电池的电动势。

4. 前面已讲到必须要求电池可逆,并且要求电池在可逆的情况下工作。但严格说来,本实验测定的并不是可逆电池。因为当电池工作时,除了在负极进行氧化和在正极上进行还原反应以外,在 $ZnSO_4$ 和 $CuSO_4$ 溶液交界外还要发生 Zn^{2+} 向 $CuSO_4$ 溶液中扩散过程。而且当有外电流反向流入电池中时,电极反应虽然可以逆向进行,但是在两溶液交界处离子的扩散与原来不

同，是 Cu^{2+} 向 $ZnSO_4$ 溶液中迁移。因此整个电池的反应实际上是不可逆的。但是由于在组装电池时，溶液之间插入了"盐桥"，则可近似地当作可逆电池来处理。

Ⅶ. 提问思考

一、在用电位差计测量电动势过程中，若检流计的光点总是向一个方向偏转，可能是什么原因？

二、用 Zn(Hg)与 Cu 组成电池时，有人认为锌表面有汞，因而铜应为负极，汞为正极。请分析此结论是否正确？

三、选择"盐桥"液应注意什么问题？

Ⅷ. 参考资料

1 周伟舫主编. 电化学测量. 第一章. 上海：上海科学技术出版社，1985

2 Levitt B P. Findlay's Practical Physical Chemistry. 9th edn. London: Longman Group Ltd, 1973. 274

3 傅献彩，沈文霞，姚天扬编. 物理化学 下册. 第四版. 北京：高等教育出版社，1990. 579

实验十一　电势-pH 曲线的测定

Ⅰ. 目的要求

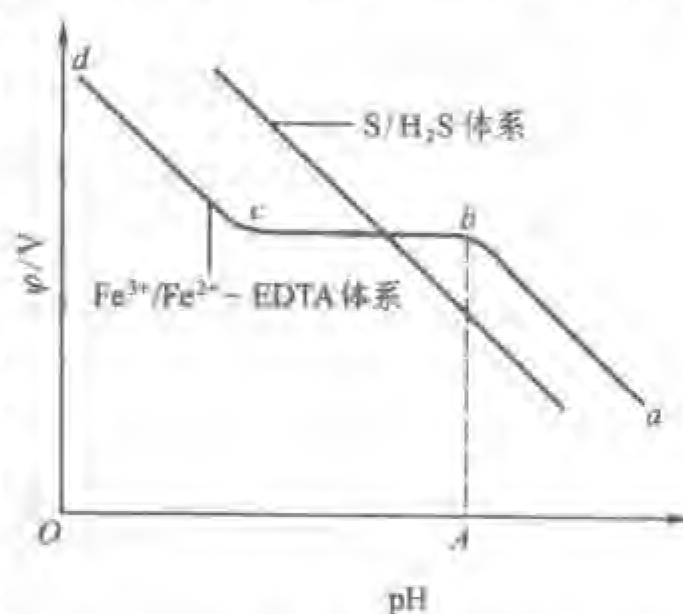
一、掌握电极电势、电池电动势和 pH 的测量原理和方法；

二、了解电势－pH 曲线的意义及应用；

三、测定 Fe^{3+}/Fe^{2+}－EDTA 络合体系在不同 pH 条件下的电极电势，绘制电势－pH 曲线。

Ⅱ. 基本原理

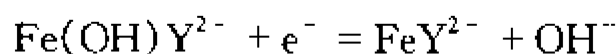
许多氧化还原反应的发生，都与溶液的 pH 有关，此时电极电势不仅随溶液的浓度和离子强度变化，还随溶液的 pH 不同而改变。如果指定溶液的浓度，改变其酸碱度，同时测定相应的电极电势与溶液的 pH，然后以电极电势对 pH 作图，可得电势－pH图。图Ⅱ－11－1 为 Fe^{3+}/Fe^{2+}－EDTA 和 S/H_2S体系的电势与 pH 关系示意图。



图Ⅱ－11－1　电势与 pH 关系示意图

对于 Fe^{3+}/Fe^{2+}－EDTA 体系，在不同 pH 值时，其络合产物有所差异。假定 EDTA 的酸根离子为 Y^{4-}，则可将 pH 分为三个区间来讨论其电极电势的变化。

一、在高 pH(图Ⅱ－11－1 中的 *ab* 区间)时，溶液的络合物为 $Fe(OH)Y^{2-}$ 和 FeY^{2-}，其电极反应为：



$$Fe(OH)Y^{2-} + e^- = FeY^{2-} + OH^-$$

根据能斯特(Nernst)方程，其电极电势为：

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a(FeY^{2-})\cdot a(OH^-)}{a(Fe(OH)Y^{2-})} \qquad (\text{Ⅱ}-11-1)$$

式中 $\varphi^{\ominus}$ 为标准电极电势，a 为活度。

已知 a 与活度系数 γ 和质量摩尔浓度 m 的关系为：

$$a = \gamma \cdot m \qquad (\text{Ⅱ}-11-2)$$

同时考虑到在稀溶液中水的活度积 K_W 可以看作为水的离子积，又按照 pH 定义，则(Ⅱ－11－1)式可改写为：

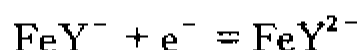
$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{\gamma(FeY^{2-})\cdot K_W}{\gamma(Fe(OH)Y^{2-})} - \frac{RT}{F}\ln\frac{m(FeY^{2-})}{m(Fe(OH)Y^{2-})} - \frac{2.303RT}{F}pH \qquad (\text{Ⅱ}-11-3)$$

令 $b_1 = \frac{RT}{F}\ln\frac{\gamma(FeY^{2-})\cdot K_W}{\gamma(Fe(OH)Y^{2-})}$，在溶液离子强度和温度一定时，$b_1$ 为常数。则：

$$\varphi = (\varphi^{\ominus} - b_1) - \frac{RT}{F}\ln\frac{m(FeY^{2-})}{m(Fe(OH)Y^{2-})} - \frac{2.303RT}{F}pH \qquad (\text{Ⅱ}-11-4)$$

当 EDTA 过量时，生成的络合物的浓度可近似地看作为配制溶液时铁离子的浓度，即 $m(FeY^{2-}) \approx m(Fe^{2+})$，$m(Fe(OH)Y^{2-}) \approx m(Fe^{3+})$。当 $m(Fe^{3+})$ 与 $m(Fe^{2+})$ 比例一定时，φ 与 pH 呈线性关系，即图Ⅱ－11－1 中 ab 段。

二、在特定的 pH 范围内，Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 分别与 EDTA 生成稳定的络合物 FeY^{2-} 和 FeY^-，其电极反应为：



$$FeY^- + e^- = FeY^{2-}$$

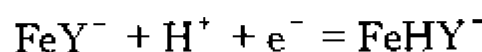
电极电势表达式为：

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a(FeY^{2-})}{a(FeY^-)} = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{\gamma(FeY^{2-})}{\gamma(FeY^-)} - \frac{RT}{F}\ln\frac{m(FeY^{2-})}{m(FeY^-)}$$

$$= (\varphi^{\ominus} - b_2) - \frac{RT}{F}\ln\frac{m(FeY^{2-})}{m(FeY^-)} \qquad (\text{Ⅱ}-11-5)$$

式中 $b_2 = \frac{RT}{F}\ln\frac{\gamma(FeY^{2-})}{\gamma(FeY^-)}$，当温度一定时，$b_2$ 为常数，在此 pH 范围内，该体系的电极电势只与 $m(FeY^{2-})/m(FeY^-)$ 的比值有关，或者说只与配制溶液时的 $m(Fe^{2+})/m(Fe^{3+})$ 的比值有关。曲线中出现平台区(如图Ⅱ－11－1 中的 bc 段)。

三、在低 pH 时，体系的电极反应为：



$$FeY^- + H^+ + e^- = FeHY^-$$

同理可求得：

$$\varphi = (\varphi^{\ominus} - b_3) - \frac{RT}{F}\ln\frac{m(FeHY^-)}{m(FeY^-)} - \frac{2.303RT}{F}pH \qquad (\text{Ⅱ}-11-6)$$

式中 b_3 亦为常数。在 $m(Fe^{2+})/m(Fe^{3+})$ 不变时，φ 与 pH 呈线性关系(即图Ⅱ－11－1 中的 cd 段)。

由此可见，只要将体系(Fe^{3+}/Fe^{2+}－EDTA)用惰性金属(Pt 丝)作导体组成一电极，并且与

另一参比电极组合成电池，测定该电池的电动势，即可求得体系的电极电势。与此同时采用酸度计测出相应条件下的 pH 值，从而可绘制出电势 - pH 曲线。

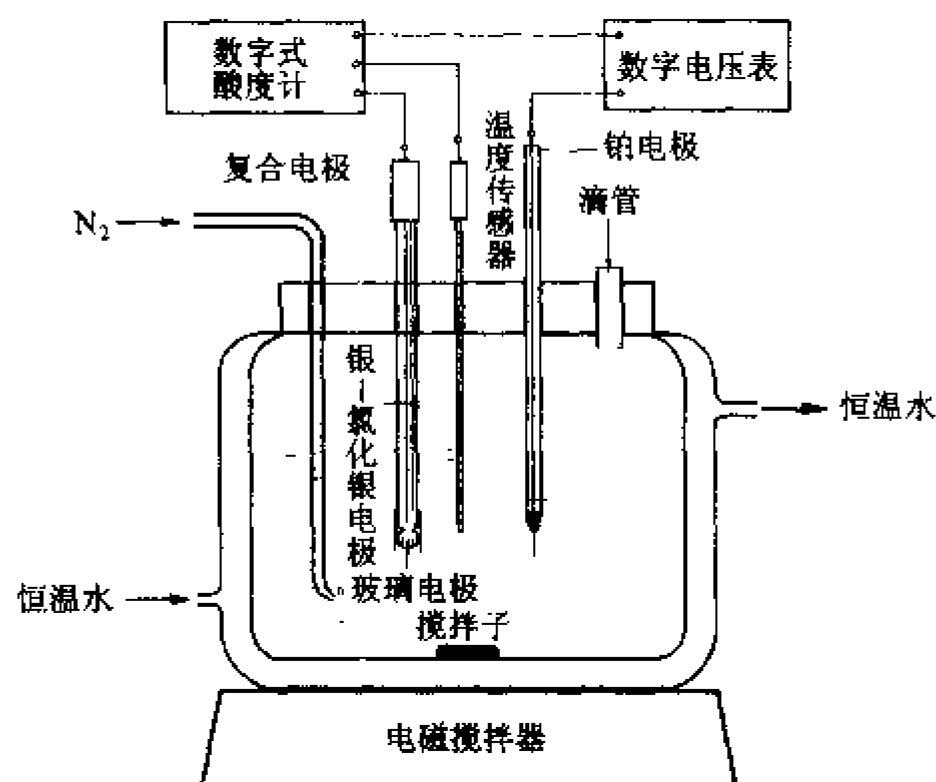
Ⅲ. 仪器 试剂

仪器	试剂
数字电压表	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$(化学纯)
数字式酸度计	$(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$(化学纯)
500 mL 五颈瓶(带恒温套)	HCl(化学纯)
电磁搅拌器	NaOH(化学纯)
药物天平(100 g)	EDTA(二钠盐)
电炉	铂丝(电极)
复合电极(玻璃电极和 Ag/AgCl 参比电极)	氮气(钢瓶)
温度计	滴管
50 mL 容量瓶	

Ⅳ. 实验步骤

一、测量装置

按测量装置图(图Ⅱ - 11 - 2 所示)接好测量线路。



图Ⅱ - 11 - 2 电势 - pH 测定装置图

二、溶液配制

预先分别配制 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ $NH_4Fe(SO_4)_2$，0.1 $mol \cdot L^{-1}$ $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$(配制前须加两滴 4 $mol \cdot L^{-1}$ HCl)，0.5 $mol \cdot L^{-1}$ EDTA(配制时需加 1.5 g NaOH)，4 $mol \cdot L^{-1}$ HCl，2 $mol \cdot L^{-1}$ NaOH 各 50 mL。然后按下列次序将试剂加入五颈瓶中：30 mL 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ $NH_4Fe(SO_4)_2$；30 mL 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$；40 mL 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ EDTA；50 mL 蒸馏水，并迅速通入氮气。

三、复合电极的校正

采用两点法校正。具体步骤参见仪器五有关章节。

四、电极电势和 pH 的测定

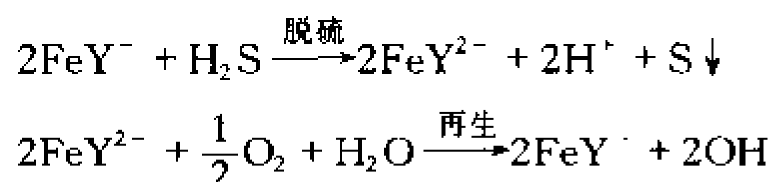
打开电磁搅拌器，待搅拌子旋转稳定后，再插入玻璃电极，然后用 2 mol·L^{-1} NaOH 调节溶液的 pH 至 7.5～8.0 之间。分别从数字电压表和酸度计直接读取并记录电动势与相应的 pH。随后用滴管滴加 4 mol·L^{-1} HCl 溶液调节 pH，每次改变值约为 0.2，待数值稳定后记录相应的数值，逐一进行测定，直到溶液的 pH 为 3 左右。然后，按上述方法用 2 mol·L^{-1} NaOH 调节溶液的 pH 值至 8 左右。并记录有关数据。实验结束后及时取出复合电极，用水冲洗干净后装入保护套中，然后使仪器复原。

Ⅴ. 数据处理

以表格的形式正确记录数据。并将测定的电极电势换算成相对标准氢电极的电势。然后绘制电势－pH 曲线，由曲线确定 FeY^- 和 FeY^{2-} 稳定存在的 pH 范围。

Ⅵ. 评注启示

一、电势－pH 曲线在电化学分析工作中具有广泛的实际应用价值。本实验讨论的 Fe^{3+}/Fe^{2+}－EDTA 体系可用于天然气脱硫。在天然气中含有 H_2S，它是一种有害物质。利用 Fe^{3+}－EDTA 溶液可将 H_2S 氧化为元素 S 而过滤除去，溶液中的 Fe^{3+}－EDTA 络合物还原为 Fe^{2+}－EDTA 络合物，通过通入空气使溶液中的 Fe^{2+}－EDTA 迅速氧化为 Fe^{3+}－EDTA，从而使溶液得到再生，循环利用。其反应如下：



$$2FeY^- + H_2S \xrightarrow{\text{脱硫}} 2FeY^{2-} + 2H^+ + S\downarrow$$

$$2FeY^{2-} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{再生}} 2FeY^- + 2OH^-$$

可利用测定 Fe^{3+}/Fe^{2+}－EDTA 络合体系的电势－pH 曲线选择较合适的脱硫条件。例如，低含硫天然气中 H_2S 含量约为 0.1～0.6 g·m^{-3}，在 25 ℃时相应的 H_2S 的分压为 7.29～43.56 Pa。

根据电极反应



$$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S(g)$$

在 25 ℃时，其电极电势

$$\varphi/V = -0.072 - 0.029\,6\lg\left[\frac{p(H_2S)}{Pa}\right] - 0.059\,1pH$$

将 φ、$p(H_2S)$ 和 pH 三者关系在电势－pH 图中画出，如图Ⅱ－11－1 曲线所示。

从图Ⅱ－11－1 中不难看出，对任何具有一定 $m(Fe^{3+})/m(Fe^{2+})$ 比值的脱硫液而言，其电极电势与反应 $S + 2H^+ = H_2S(g)$ 的电极电势之差值在电势平台区的 pH 范围内随着 pH 的增大而增大，到平台区的 pH 上限时，两电极电势的差值最大，超过此 pH 值，两电极电势差值不再增大而为定值。这一事实表明，任何具有一定 $m(Fe^{3+})/m(Fe^{2+})$ 比值的脱硫液在它的电势平台区的 pH 上限时，脱硫的热力学趋势达最大，超过此 pH 后，脱硫趋势不再随 pH 增大而增加。可

见图Ⅱ－11－1中A点的pH和大于A点的pH是该体系脱硫的合适条件。

还应指出，脱硫液的pH值不宜过大，实验表明，如果pH大于12，会有$Fe(OH)_3$沉淀出来。

二、本实验所用的EDTA可采用乙二胺四乙酸四钠，也可用乙二胺四乙酸二钠，它是一种白色固体粉末，在使用二钠盐时，配制溶液需要在碱性水溶液中加热溶解。

Ⅶ．提问思考

一、写出Fe^{3+}/Fe^{2+}－EDTA体系在电势平台区，低pH和高pH时，体系的基本电极反应及其所对应的电极电势公式的具体表示式，并指出各项的物理意义。

二、脱硫液的$m(Fe^{3+})/m(Fe^{2+})$比值不同，测得的电势－pH曲线有什么差异？

Ⅷ．参考资料

1 游效曾．化学通报，1975(2)：60

2 四川大学化学系天然气脱硫科研组．四川大学学报(自然科学版)，1976(3)：23

实验十二 离子迁移数的测定

Ⅰ．目的要求

一、掌握希托夫法测定离子迁移数的原理和方法；

二、掌握库仑计的使用；

三、测定$AgNO_3$水溶液中Ag^+的迁移数。

Ⅱ．基本原理

当电流通过含有电解质的电解池时，经过导线的电流是由电子传递，而溶液中的电流则由离子传递。如溶液中无带电离子，该电路就无法导通电流。

已知溶液中的电流是借助阴、阳离子的移动而通过溶液。由于离子本身的大小，溶液对离子移动时的阻碍及溶液中其余共存离子的作用力等诸多因素，使阴、阳离子各自的移动速率不同，从而各自所携带的电荷量也不相同。由某一种离子所迁移的电荷量与通过溶液的总电荷量(Q)之比称为该离子的迁移数。而

$$Q=q_-+q_+$$

上式中q_-和q_+分别是阴、阳离子各自迁移的电荷量。阴、阳离子的迁移数分别为：

$$t_-=q_-/Q,\quad t_+=q_+/Q \tag{Ⅱ－12－1}$$

显然

$$t_-+t_+=1 \tag{Ⅱ－12－2}$$

当电解质溶液中含有数种不同的阴、阳离子时，t_-和t_+分别为所有阴、阳离子迁移数的总和。

测定离子迁移数的方法有希托夫法(Hittorf Method)、界面移动法(Moving Boundary Method)和电动势法(Electromotive Force Method)。本实验采用希托夫法测定Ag^+和NO_3^-的迁移

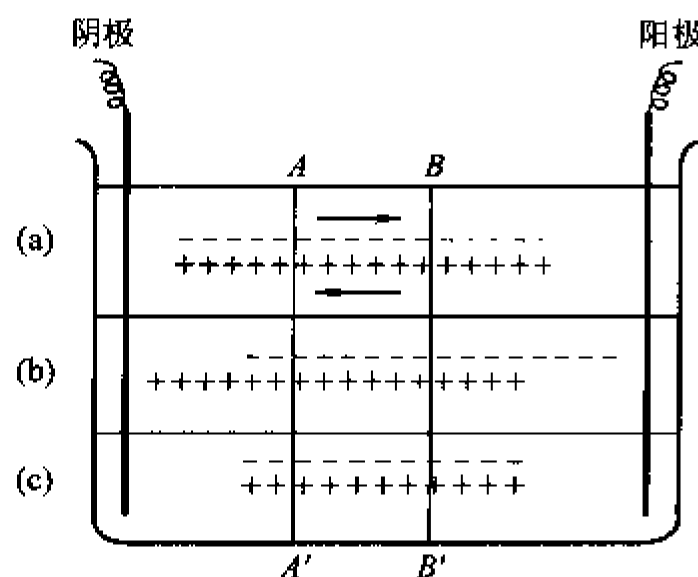
数。

希托夫法测定迁移数的原理是根据电解前后，两电极区内电解质量的变化来求算离子的迁移数。两个金属电极放在含有电解质溶液的电解池中，可设想在这两个电极之间的溶液中存在着三个区域：阳极区、中间区和阴极区，如图Ⅱ－12－1所示。并假定该溶液只含1－1价的正、负离子，而且负离子的移动速度是正离子的3倍。当直流电通过电解池时，会发生下列情况。

1. 一旦接通电流后，阳极区的正离子会向阴极区移动；而阴极区的阴离子则向阳极区移动。如图Ⅱ－12－1(a)所示。

2. 一定时间后，由于负离子的移动速率是正离子的3倍，那么一个正离子从阳极区移出，必定有3个负离子从阴极区移出，此时溶液中离子的分布情况如图Ⅱ－12－1(b)所示。

3. 若在阴极上有4个正离子还原沉积，则必有4个负离子在阳极上放电。其结果是阴极区只剩如图Ⅱ－12－1(c)所示的2对离子，阳极区还剩4对离子，而中间区的则不变。阴极区减少的3对离子正是由于移出3个负离子而造成的，阳极区减少的一对离子则是由于移出一个正离子所造成的。此时，通过溶液的电荷量等于正负离子迁移电荷量之和，即等于4个电子的电荷量。



图Ⅱ－12－1　离子的电迁移示意图

从上面所述不难得出下列结果：

$$\frac{\text{正离子迁移的电荷量}(q_{+})}{\text{负离子迁移的电荷量}(q_{-})}=\frac{\text{阳极区减少的电解质}}{\text{阴极区减少的电解质}}$$

那么根据式(Ⅱ－12－1)可得：

$$t_{-}=\frac{\text{阴极区减少的电解质}}{\text{通过溶液的总电荷量}};$$

$$t_{+}=\frac{\text{阳极区减少的电解质}}{\text{通过溶液的总电荷量}}$$

上述关系式中，阴、阳极区减少的电解质可分别通过分析通电前、后各自区域电解质的变化量得到。在测定装置中串联一个库仑计，测定通电前、后库仑计中阴极的质量变化，经计算即可得到通过溶液的总电荷量。

Ⅱ. 仪器　试剂

铜库仑计	电流表
直流稳压电源	希托夫迁移管
电子天平	滴定管
锥形瓶(50 mL和250 mL)	烧杯(100 mL)
移液管	0.10 $mol\cdot L^{-1}$ $AgNO_3$ 溶液

电解铜片(99.999%)	6 mol·L^{-1} HNO_3 溶液
硫酸铁铵饱和溶液	0.10 mol·L^{-1} KCNS 溶液
无水乙醇	导线、铁架台

镀铜液(100 mL 水中含 15 g$CuSO_4 \cdot 5H_2O$,5 mL 浓 H_2SO_4,5 mL 乙醇)

Ⅳ. 实验步骤

一、洗净所有的容器。用少量 0.10 mol·L^{-1} $AgNO_3$ 溶液洗涤希托夫迁移管 3 次,然后在迁移管中装入该溶液,迁移管中不应有气泡,并使 A、B 活塞处于导通状态。

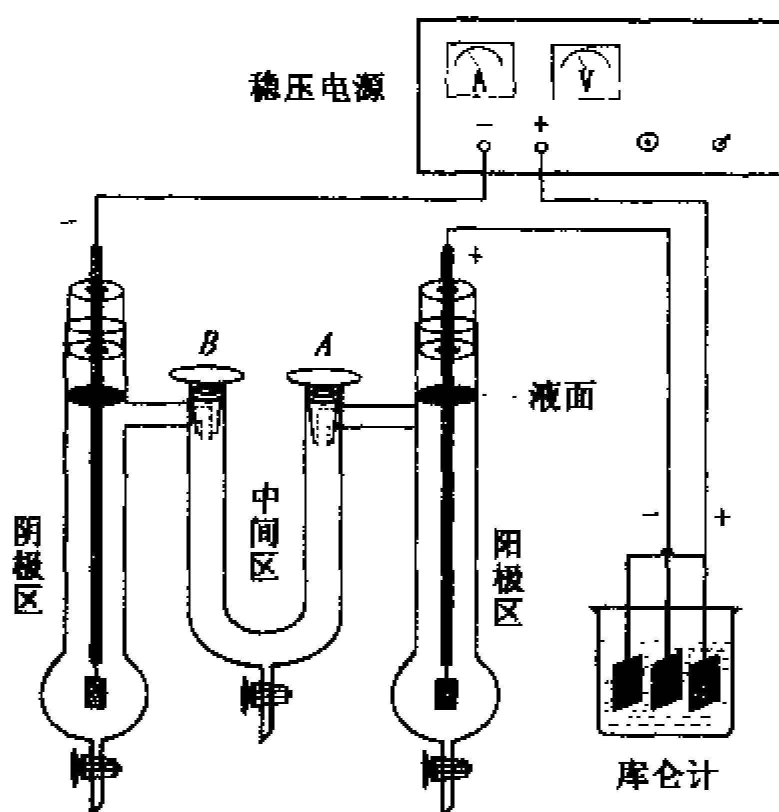
二、铜电极放在 6 mol·L^{-1} HNO_3 溶液中稍微洗涤一下,以除去表面的氧化层,用蒸馏水冲洗后,将作为阳极的两片铜电极放入盛有镀铜液的库仑计中。将铜阴极用无水乙醇淋洗一下,用热空气将其吹干(温度不能太高),在天平上称重得 m_1,然后放入库仑计。

三、按图Ⅱ-12-2 接好测量线路。接通直流稳压电源,通过调节使电流在 10 mA 左右。

四、通电 1 h 后,关闭电源。并立即关闭 A、B 活塞。取出库仑计中的铜阴极,用蒸馏水冲洗后,用无水乙醇淋洗,再用热空气将其吹干,然后称重得 m_2。

五、取中间区 $AgNO_3$ 溶液 25 mL 和原始 $AgNO_3$ 溶液 25 mL,分别称重并滴定分析其浓度。若中间区溶液的滴定结果与原始的相差太大,则实验须重做。

六、分别将阴、阳极区的 $AgNO_3$ 溶液全部取出,放入已知质量的锥形瓶称重。然后分别加入 5 mL 6 mol·L^{-1} HNO_3 溶液和 1 mL 硫酸铁铵饱和溶液,用 0.10 mol·L^{-1} KCNS 溶液滴定,至溶液呈淡红色,使劲摇晃也不退色为止。



图Ⅱ-12-2 希托夫法测定离子迁移数线路图

Ⅴ. 数据处理

一、根据法拉第定律和库仑计中铜阴极的增重计算通过迁移管的总电荷量(Q),计算公式为:

$$Q = \frac{2F(m_2 - m_1)}{M_{Cu}}$$

式中 F 为法拉第常数(96 500 C),M_{Cu}为铜的摩尔质量。

二、根据原始溶液的滴定分析结果,计算出原始溶液中 $AgNO_3$ 的量。

三、根据通电后阳极区溶液的滴定分析结果,计算出阳极区溶液中 $AgNO_3$ 的量。

四、根据计算结果和上述一系列公式分别求出 Ag^+ 和 NO_3^- 的迁移数。

Ⅵ. 评注启示

一、希托夫法测定离子迁移数的优点是原理简单,其缺点是不易得到准确的结果。界面移动法直接测定溶液中离子的移动速率,根据所用迁移管的截面积和通电时间内界面移动的距离以及通过的电荷量来计算离子的迁移数,该方法具有较高的准确度,但问题是如何获得鲜明的界面和如何观察界面移动,所以实验的条件比较苛刻。电动势法则是通过测量浓差电池的电动势和计算得到离子的迁移数,该法也是由于实验的条件比较苛刻而不常用。

二、由于离子的水化作用,离子在电场作用下是带着水化壳层一起迁移的,而本实验中计算时未考虑该因素。这种不考虑水化作用测得的迁移数通常称为希托夫迁移数,或称为表观迁移数。

三、库仑计是根据法拉第(Faraday)定律来测定通过电解池的电荷量。法拉第定律有两条基本规则:(1) 电解时在电极上发生反应的物质的量与通过的电荷量成正比;(2) 当以相同的电荷量分别通过几个串联的电解槽时,在各电极上析出物质的量与 M/n(或 A/n)成正比,式中 M 和 A 分别是分子或原子的摩尔质量,n 为电极反应时电荷数的变化。其数学表达式为

$$m=\frac{Q}{F}\cdot\frac{M}{n}$$

式中 m 是通过 Q 电荷量时,电极上析出或溶解的物质量(单位为 kg 或 g),F 是 1 mol 单位电荷具有的电量,即 $F=Le=(6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}})(1.602\ 2\times10^{-19}\ \mathrm{C})=96\ 484.5\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}\approx96\ 500\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}$。

法拉第定律是由实验总结得出的,是一个非常准确的定律。不论在何种压力和温度下,电解过程中其电极反应所得产物的量均严格服从该定律。故人们通常采用在电路中串联铜库仑计或银库仑计来测定电解反应时通过的电荷量。如今随着电子技术的发展,也可用数字电路代替铜或银库仑计。例如在图Ⅱ-12-2 中采用 CHI660A 电化学工作站替代直流稳压电源和库仑计,利用该仪器的计时库仑技术(Chronocoulometry)就可很方便地直接得到电解反应时通过的电荷量。

Ⅶ. 提问思考

一、本实验中,若中间区的溶液浓度在通电前后有所改变,为何须重做实验?

二、影响本实验的因素有哪些?

Ⅷ. 参考资料

1 邓景发,范康年编. 物理化学. 北京:高等教育出版社,1993. 732

2 Daniels F, et al. Experimental Physical Chemistry. 7th edn. New York: McGraw-Hill, Inc, 1970

3 北京大学化学系物理化学教研室编. 物理化学实验. 第三版. 北京:北京大学出版社,1995

4 孙尔康,徐维清,邱金恒编. 物理化学实验. 南京:南京大学出版社,1998

实验十三　线性电位扫描法测定镍在硫酸溶液中的钝化行为

Ⅰ. 目的要求

一、了解金属钝化行为的原理和测量方法；

二、掌握用线性电位扫描法测定镍在硫酸溶液中的阳极极化曲线和钝化行为；

三、测定 Cl^- 浓度对 Ni 钝化的影响。

Ⅱ. 基本原理

一、金属的钝化

金属处于阳极过程时会发生电化学溶解，其反应式为：



$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$$

在金属的阳极溶解过程中，其电极电势必须正于其热力学电势，电极过程才能发生。这种电极电势偏离其热力学电势的行为称为极化。当阳极极化不大时，阳极过程的速率（即溶解电流密度）随着电势变正而逐渐增大，这是金属的正常溶解。但当电极电势正到某一数值时，其溶解速率达到最大，而后，阳极溶解速率随着电势变正，反而大幅度降低，这种现象称为金属的钝化。

金属钝化一般可分为两种。若把铁浸入浓硝酸（$d>1.25$）中，一开始铁溶解在酸中并放出NO，这时铁处于活化状态。经过一段时间后，铁几乎停止了溶解，此时的铁即使放在硝酸银溶液中也不能置换出银，这种现象被称为化学钝化。另一种钝化称为电化学钝化，即用阳极极化的方法使金属发生钝化。金属处于钝化状态时，其溶解速率较小，一般为 $10^{-6}\sim10^{-8}\ A\cdot cm^{-2}$。

金属之所以会由活化状态转变为钝化状态，至今还存在着不同的观点。有人认为金属钝化是由于金属表面形成了一层具有保护性的致密氧化物膜，因而阻止了金属进一步溶解，称为氧化物理论；另一种观点则认为金属钝化是由于金属表面吸附了氧，形成了氧吸附层或含氧化物吸附层，因而抑制了腐蚀的进行，称为表面吸附理论；第三种理论认为，开始是氧的吸附，随后金属从基底迁移至氧吸附膜中，然后发展为无定形的金属－氧基结构而使金属溶解速率降低，被称为连续模型理论。

二、影响金属钝化过程的几个因素

1. 溶液的组成

溶液中存在的 H^+、卤素离子以及某些具有氧化性的阴离子对金属钝化现象起着显著的影响。在中性溶液中，金属一般是比较容易钝化的；而在酸性或某些碱性溶液中要困难得多。这与阳极反应产物的溶解度有关。卤素离子，特别是 Cl^- 的存在，则明显地阻止金属的钝化过程，且已经钝化了的金属也容易被它破坏（活化），这是因为 Cl^- 的存在破坏了金属表面钝化膜的完整性。溶液中如果存在具有氧化性的阴离子（如 CrO_4^{2-}），则可以促进金属的钝化。溶液中的溶解氧则可以减少金属上钝化膜遭受破坏的危险。

2. 金属的化学组成和结构

各种纯金属的钝化能力均不相同，以 Fe、Ni、Cr 三种金属为例，易钝化的顺序 Cr＞Ni＞Fe。

因此，在合金中添加一些易钝化的金属，则可提高合金的钝化能力和钝态的稳定性。不锈钢就是典型的例子。

3．外界因素

当温度升高或加剧搅拌，都可以推迟或防止钝化过程的发生。这显然是与离子的扩散有关。在进行测量前，对研究电极活化处理的方式及其程度也将影响金属的钝化过程。

三、研究金属钝化的方法

电化学研究金属钝化通常有两种方法：恒电流法和恒电势法。由于恒电势法能测得完整的阳极极化曲线，因此，在金属钝化研究中比恒电流法更能反映电极的实际过程。用恒电势法测量金属钝化可有下列两种方法。

1．静态法

将研究电极的电势恒定在某一数值，同时测量相应极化状况下达到稳定后的电流。如此，逐点测量一系列恒定电势时所对应的稳定电流值，将测得的数据绘制成电流－电势图，从图中即可得到钝化电位。

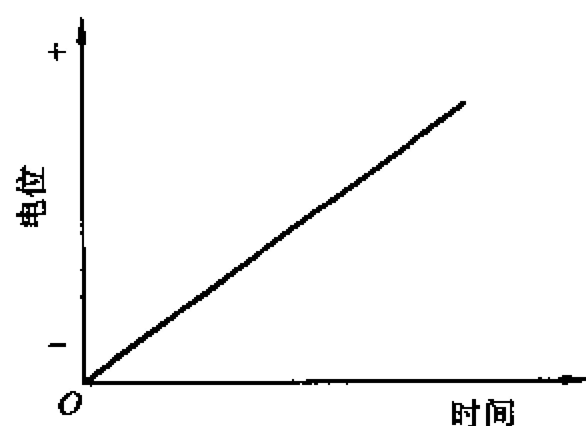
2．动态法

将研究电极的电势随时间线性连续地变化（见图Ⅱ－13－1），同时记录随电势改变而变化的瞬时电流，就可得完整的极化曲线图。所采用的扫描速率（单位时间电势变化的速率）需根据研究体系的性质而定。一般来说，电极表面建立稳态的速度愈慢，则扫描速度也应愈慢，这样才能使所测得的极化曲线与采用静态法的相近。

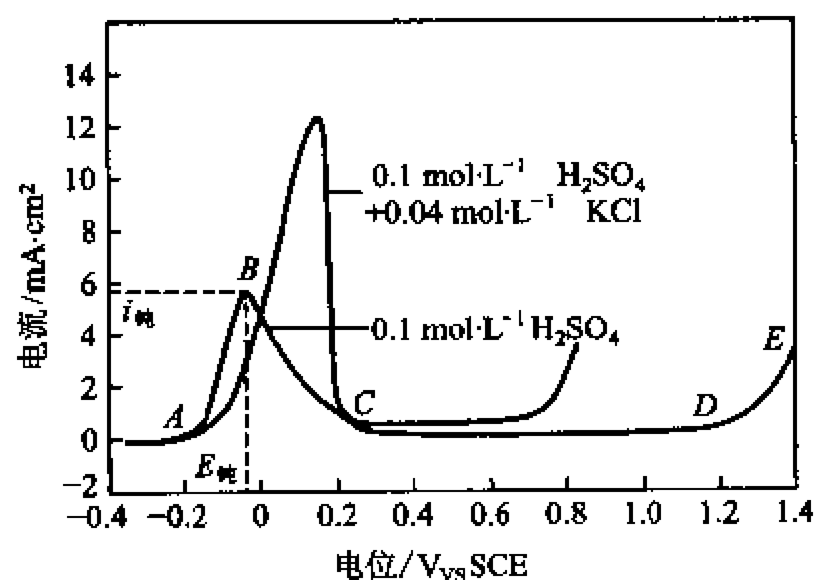
上述两种方法，虽然静态法的测量结果较接近静态值，但测量时间太长，所以在实际工作中常采用动态法来测量。本实验亦采用动态法。

用动态法测量金属的阳极极化曲线时，对于大多数金属均可得到如图Ⅱ－13－2所示的形式。图中的曲线可分为四个区域：

(1) *AB* 段为活性溶解区，此时金属进行正常的阳极溶解，阳极电流随电势的变化符合塔菲尔(Tafel)公式。



图Ⅱ－13－1　线性电势扫描信号示意图



图Ⅱ－13－2　Ni的钝化曲线示意图

(2) *BC* 段为过渡钝化区，电势达到 *B* 点时，电流为最大值，此时的电流称为钝化电流($i_{钝}$)，

所对应的电势称为临界电势或钝化电势($E_{钝}$)。电势过 B 点后,金属开始钝化,其溶解速率不断降低并过渡到钝化状态(C 点之后)。

(3) CD 段为稳定钝化区,在该区域中金属的溶解速率基本上不随电势而改变。此时的电流称为钝态金属的稳定溶解电流。

(4) DE 段为过钝化区,D 点之后阳极电流又重新随电势的正移而增大,此时可能是高价金属离子的产生;也可能是水的电解而析出 O_2;还可能是两者同时出现。

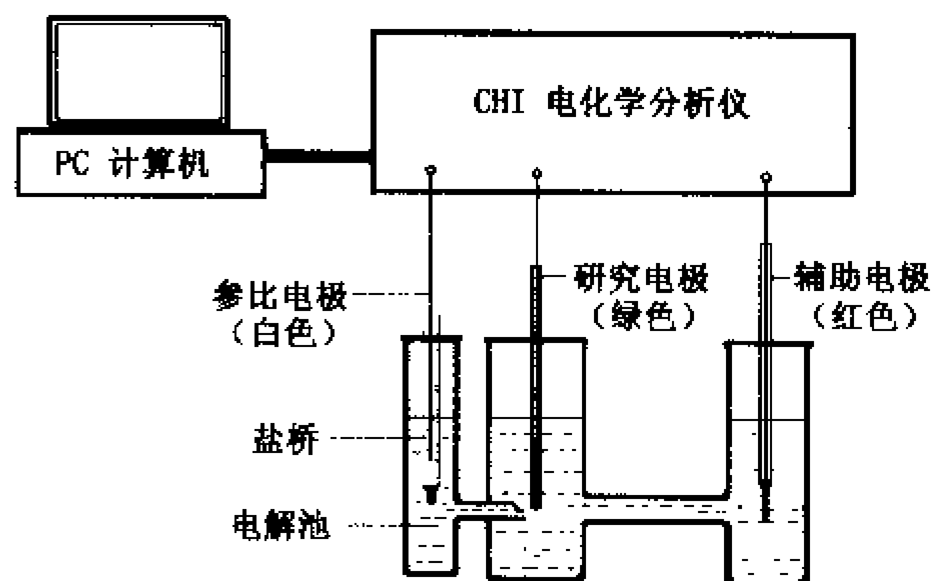
Ⅲ. 仪器　试剂

CHI 电化学分析仪(包括计算机)	三电极电解池
研究电极(直径为 0.5 cm 的 Ni 圆盘电极)	辅助电极(Pt 丝)
饱和甘汞电极(0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4 作盐桥)	金相砂纸(02#和06#)
H_2SO_4(分析纯)	蒸馏水
KCl(分析纯)	

Ⅳ. 实验步骤

本实验用线性电势扫描法分别测量 Ni 在 0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4、0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4 + 0.01 mol·L^{-1} KCl、0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4 + 0.04 mol·L^{-1} KCl 和 0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4 + 0.1 mol·L^{-1} KCl 溶液中的阳极极化曲线。

一、打开仪器和计算机的电源开关,预热 10 min。研究电极用 06#金相砂纸打磨后,用重蒸馏水冲洗干净,擦干后将其放入已洗净并装有 0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液的电解池中。分别装好辅助电极和参比电极,并按图Ⅱ-13-3 接好测量线路(红色夹子为辅助电极;绿色接研究电极;白色接参比电极)。有关 CHI 电化学分析仪的工作原理和应用可参见"仪器十三"和"技术第二章"。



图Ⅱ-13-3　测量线路示意图

二、通过计算机使 CHI 仪器进入 Windows 工作界面;在工具栏里选中"Control",此时屏幕上显示一系列命令的菜单,再选中"Open Circuit Potential",数秒钟后屏幕上即显示开路电势值(镍工作电极相对于参比电极的电势),记下该数值;在工具栏里选中"T"(实验技术),此时屏幕

上显示一系列实验技术的菜单，再选中“Linear Sweep Voltammetry（线性电势扫描法）”；然后在工具栏里选中“参数设定”（在“T”的右边），此时屏幕上显示一系列需设定参数的对话框：

- ◆ 初始电势（Init E）——设定为比先前所测得的开路电势负 0.1 V；
- ◆ 终止电势（Final E）——设为 1.4 V；
- ◆ 扫描速率（Scan Rate）——定为 0.01 $V\cdot s^{-1}$；
- ◆ 采样间隔（Sample Interval）——0.001 V；
- ◆ 初始电势下的极化时间（Quiet Time）——设为 300 s；
- ◆ 电流灵敏度（Sensitivity）——设为 0.001 A(1E－3A)。

至此参数已设定完毕，点击“OK”键；然后点击工具栏中的运行键，此时仪器开始运行，屏幕上即时显示极化时间值（即在初始电势下阴极极化），300 s 后显示当时的工作状况和电流随电势的变化曲线。扫描结束后点击工具栏中的“Graphics”，再点击“Graph Option”，在对话框中分别填上电极面积和所用的参比电极及必要的注解，然后在“Graph Option”中点击“Present Data Plot”显示完整的实验结果。给实验结果取个文件名存盘。

三、在原有的溶液中分别添加 KCl 使之成为 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 + 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ KCl、+0.04 $mol\cdot L^{-1}$ KCl 和 +0.1 $mol\cdot L^{-1}$ KCl 溶液，重复上述步骤进行测量。每次测量前工作电极必须用金相砂纸打磨和清洗干净。

Ⅴ．数据处理

一、分别在极化曲线图上找出 $E_{钝}$、$i_{钝}$ 及钝化区间，并将数据列成表格（可参考表Ⅱ－13－1）。

二、点击工具栏中的“Graphics”，再点击“Overlay Plot”，选中另 3 个文件使 5 条曲线叠加在一张图中，如果曲线溢出画面，可在“Graph Option”里选择合适的 X、Y 轴量程再作图，然后打印曲线，打印前须将打印格式设定为“横向”。

三、比较 4 条曲线，并讨论所得实验结果及曲线的意义。

表Ⅱ－13－1　实验结果记录表

溶液组成	开路电位/V	初始电位/V	钝化电位 $E_{钝}$/V	钝化电流密度 $i_{钝}$/cm²	稳定钝化区间(CD)	稳定钝化区电流密度 $i_{钝}$/cm²

Ⅵ．评注启示

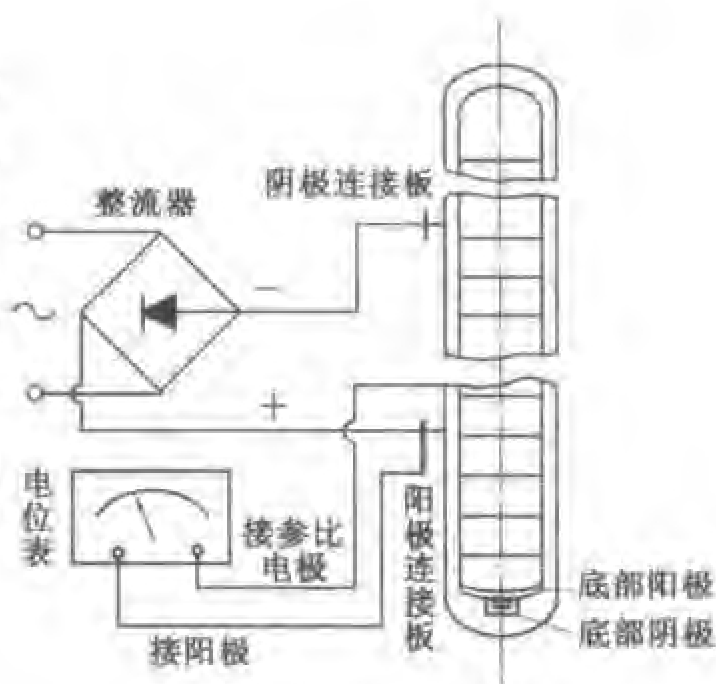
一、化学电源、电解、电镀、金属的腐蚀和防护等方面的研究和实际应用过程中都涉及到金属的阳极过程。因此，研究金属的阳极行为具有重要的实际意义。例如，我国有几十个化肥厂对碳酸铵生产中的碳化塔实施阳极保护，取得很好的效果。其保护示意图如Ⅱ－13－4 所示。

具体为将整个碳化塔塔体、塔内冷却系统及与液体相接触的所有需防护的部件作为阳极接到整流器的正极；并在塔内安装一定数量的碳钢作为阴极，接在整流器的负极上；选择一种合适的参比电极安装在塔内。当氨水逐渐流入塔内时，通上较大的电流，此时所有需防护的部件逐渐钝化，进入稳定钝化区后，减小电流让其相对于参比电极的阳极电势控制在钝化区间内，这样就

可使碳化塔等受到保护。

二、本实验中当 KCl 浓度≥0.02 mol·L⁻¹时，钝化电流会明显增大，而稳定钝化区间（*CD* 段）会减小，此时的过钝化电流（*DE* 段）也会明显增大。为了防止损伤工作电极，一旦当 *DE* 段的电流达到 3～4 mA 时应及时停止实验，此时只需点击工具栏中的停止键"■"即可。

三、在电化学测量实验中，常用电流密度代替电流，因为电流密度的大小就是电极反应的速率。同时实验图中电位轴上应标明是相对于何种参比电极。



图Ⅱ－13－4　碳化塔阳极保护示意图

Ⅶ．提问思考

一、在测量前，为什么电极在进行打磨后，还需进行阴极极化处理？

二、如果扫描速率改变，测得的 $E_{钝}$ 和 $i_{钝}$ 有无变化？为什么？

三、当溶液 pH 发生改变时，Ni 电极的钝化行为有无变化？

Ⅷ．参考资料

1　Evans U R 著．金属的腐蚀和氧化．华保定译．北京：机械工业出版社，1976

2　周伟舫主编．电化学测量．第十一章．上海：上海科技出版社，1984

3　Nicholsen R S, Shain I. Anal Chem. 1964(36):706

4　Greene N D. The Passivity of Nickel and Nickel Alloys. In: First International Congress on Corrosion, 1961. 114

实验十四　氢超电势的测定

Ⅰ．目的要求

一、测定氢在光亮铂电极上的活化超电势，并求出塔菲尔（Tafel）公式中的两个常数 *a* 和 *b*；

二、了解超电势的种类和影响超电势的因素；

三、掌握测量不可逆电极电势的实验方法。

Ⅱ．基本原理

对于氢电极，在没有电流通过时，氢离子和氢分子处于平衡状态；当有电流通过时，氢离子在电极上不断反应并化合生成氢分子，使电极反应成为单向不可逆过程。此时的电极电势比可逆（即无电流通过）时的向负值移动，它的差值定义为氢超电势：

$$\eta = \varphi_{可逆} - \varphi_{不可逆} \qquad (Ⅱ-14-1)$$

式中 η 为氢超电势，$\varphi_{可逆}$ 为可逆电极电势，$\varphi_{不可逆}$ 为不可逆电极电势。η 不但与电极材料、溶液组成、电流密度有关，而且与温度、电极表面状态、溶液的搅拌等有关。氢超电势由三个部分组成：

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 \qquad (\text{Ⅱ}-14-2)$$

其中电阻超电势 η_1 是由电极上的氧化膜及溶液电阻引起的；浓差超电势 η_2 是由电极上产生电解反应后，由于反应物不能迅速从溶液扩散到电极，形成电极附近浓度和溶液内部浓度的差别所造成的；而活化超电势 η_3 则是由电极反应本身需要一定的活化能而引起的。对氢电极来说，前两项比第三项要小得多，在测量时，可设法将前两项减小或避免到可忽略的程度。一般从文献上查到的超电势是活化超电势。本实验是测量氢在光亮铂电极上的活化超电势。

1905 年塔菲尔总结了大量的实验数据，在一定电流密度范围内，得出超电势与电流密度的关系式：

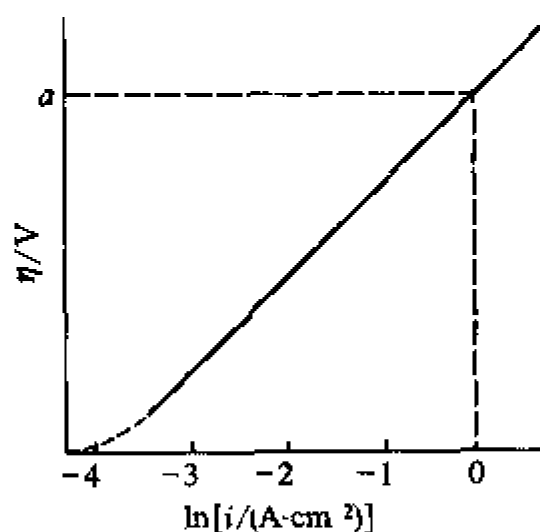
$$\eta = a + b\ln i \qquad (\text{Ⅱ}-14-3)$$

该式被称为塔菲尔公式。式中 η 为电流密度 i 时的氢超电势；a 和 b 为常数，单位都是 V。a 的物理意义是指电流密度 i 为 1 $A.cm^{-1}$时的超电势的值；b 为超电势与电流密度的自然对数的线性方程式的斜率。如图Ⅱ－14－1 所示。a 值大小与电极材料、表面状态、电流密度、溶液组成和温度等有关，它基本上表征着电极反应不可逆程度的大小，a 值越大，在所给定电流密度下氢超电势也越大，即与可逆电势偏差也越大。铂电极材料属于低氢超电势金属，其 a 值在 0.1～0.3 V之间。b 值随电极性质等的变化通常改变不大，对许多有清洁表面而未氧化的金属来说，b 值接近于 $2RT/F$ 或 $RT/\alpha F$(对大多数金属 $\alpha \approx 0.5$)，即 b 值接近于 50 mV，如塔菲尔公式中以常用对数计算，b 的数值接近 118 mV。

当电流密度极低时，并不服从塔菲尔公式，从实验和理论上都可以证明。此时超电势与电流密度成正比，即为 $\eta \propto i$，如图Ⅱ－14－1虚线所示。

所以，氢超电势的测量归结为如何测量在一定范围内一系列不同电流密度下的电极电势，以及在实验中如何采取措施避免电阻超电势和浓差超电势等问题。

选择另一电极(辅助电极)与被测电极组成一个电解池，使氢在电极上发生反应；同时选择一个参比电极与被测电极组成电池，测量电池的电动势，以获得被测电极的电极电势。



图Ⅱ－14－1　η 与 $\ln i$ 关系图

当电流密度较大时，电阻超电势不可忽略，这时可将鲁金毛细管口置于与被测电极相距不同的距离处，测量各个对应距离下的超电势，再外延到被测电极与鲁金毛细管距离为零时的超电势而校正之，从而获得活化超电势。鲁金毛细管装置如图Ⅱ－14－2 所示。

Ⅲ. 仪器　试剂

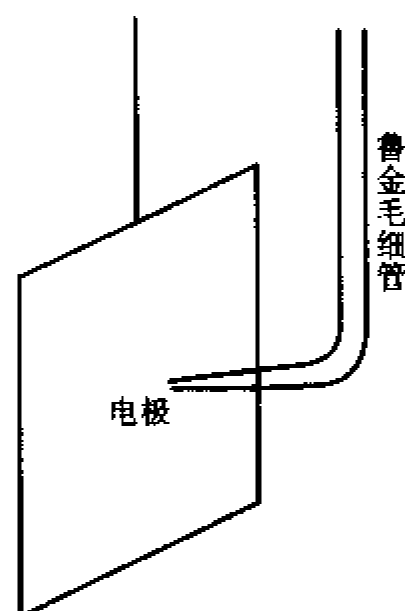
超电势测量系统	1 套	游标卡尺	1 把
氢气发生器(或超纯氢气)	1 套	光亮铂丝电极	3 支
CHI660A 电化学分析仪	1 套	恒温水浴	1 套

镀银溶液　　　　电导水($\kappa<2\times10^{-6}$ S·cm^{-1})

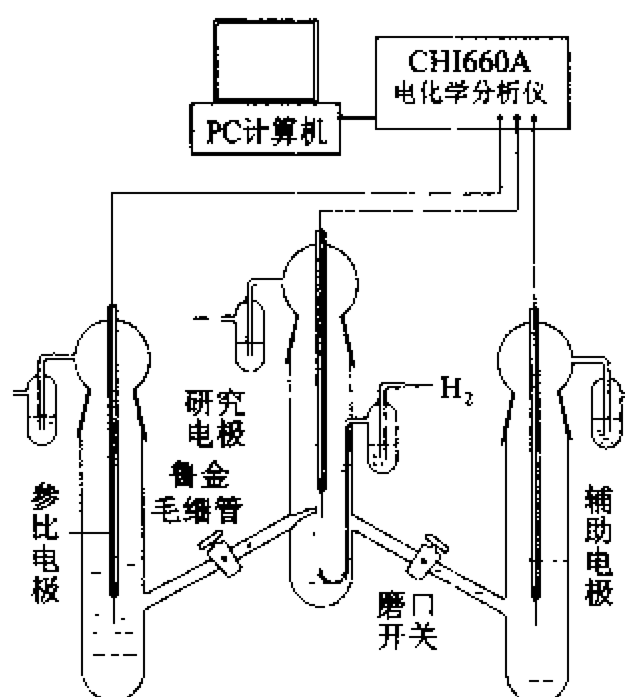
盐酸(超纯)　　　　硝酸(化学纯)

Ⅳ．实验步骤

一、按图Ⅱ－14－3安装测量系统。将恒温水浴的温度调节到合适的温度，整个实验过程是在恒温条件下进行。



图Ⅱ－14－2　鲁金毛细管装置示意图



图Ⅱ－14－3　氢超电势测量装置示意图

二、电解池的清洗

电解池先用清洗液浸泡，再用自来水、蒸馏水荡洗，然后用少量电导水荡洗，最后用浓度为1 mol·L^{-1}的HCl电解液(少许)荡洗两遍。再灌入一定量的电解液，以可浸没电极并超出1 cm为宜。

三、参比电极的制备

参比电极可用氢电极，也可以选用其他参比电极，本实验采用银－氯化银电极。其制备方法参见技术第二章第三节Ⅲ，也可参见实验十的有关章节。

四、研究电极与辅助电极的处理

两电极均用直径0.5 mm的铂丝，烧结在玻璃管中，一头露出管外约10 mm，另一头留在玻璃管中与其他导体(铜丝)相连。电极作成后，先浸入王水中约5 min。取出后用水冲洗，再用热NaOH溶液浸泡5 min。然后依次用自来水、蒸馏水、电导水、电解液淋洗，备用。

五、将三个电极分别插入装有电解液(1 mol·L^{-1} HCl)的电解池中，并以电解液封闭磨口活塞和进出口。安装研究电极时要注意尽量使鲁金毛细管口紧靠铂丝电极表面，毛细管中不应有气泡存在。

六、在接好线路后，开启氢气发生器或打开超纯氢气钢瓶开关，旋开各气阻夹，调节通入电解池的氢气量(每秒钟约2个气泡)，使整个电解池中始终充满氢气。

七、打开CHI电化学分析仪和计算机的电源开关，预热10 min

红色夹子为辅助电极;绿色接研究电极;白色接参比电极。有关CHI电化学分析仪的工作原理和应用可参见“仪器十三”和“技术第二章”。

八、通过计算机使CHI仪器进入Windows工作界面;在工具栏里选中“T”(实验技术),此时屏幕上显示一系列实验技术的菜单,再选中“Chronopotentiometry(计时电势法)”;然后在工具栏里选中“参数设定”(在“T”的右边),此时屏幕上显示一系列需设定参数的对话框:

- 阴极电流(A)——设定为0 A;
- 阳极电流(A)——设为0 A;
- 极限正电势(V)——定为0 V;
- 极限负电势(V)——定为1 V;
- 阴极极化时间(Sec)——设为180 s;
- 阳极极化时间(Sec)——设为0 s;
- 初始极化方向——设为阴极;
- 采样间隔(Sec)——设为1 s;
- 电流极性转换控制——选择“时间”。

至此参数已设定完毕,点击“OK”键;然后点击工具栏中的运行键,此时仪器开始运行,屏幕上即时显示电势-时间关系图,180 s后第一个实验结束。给实验结果取个文件名存盘。

上述实验条件下重复测量3次,其电势读数平均偏差应小于2 mV,取其平均值作为上述实验条件下的电势,然后计算其超电势。

九、分别改变上述实验条件,使阴极电流密度控制在0~8 $mA \cdot cm^{-1}$范围内,从小到大,逐点选择,测定10~15个电流密度下的超电势。每个电流密度重复测3次。

十、测量完毕后,取出研究电极,用游标卡尺测量铂丝的长度和直径,计算电极表观面积。最后小心倾去电解池中的电解液,并注入蒸馏水。

Ⅴ. 数据处理

一、根据测量记录的数据,计算各个电流密度时所对应的超电势。

二、以η对$\ln i$作图,通过直线斜率求常数b,并将数据代入塔菲尔公式求算常数a值(或用外推法求出),写出超电势与电流密度的经验式。

Ⅵ. 评注启示

一、许多化学反应都是在水溶液中发生,电极反应更离不开水溶液。研究氢超电势不仅与生产实际密切相关,而且对理论研究有着重要意义。本实验测定了塔菲尔公式中的两个常数a和b,它们是电极过程反应动力学的重要参数,是探讨和研究电极反应机理和动力学的重要途径之一。

二、关于氢在阴极上电解时的反应机理,曾有人作过研究,提出了迟缓放电理论和复合理论。在这两种理论中,都认为从H^+在电极上放电至H_2逸出,有以下步骤:

(1) 扩散　　$H_3O^+ \rightarrow$ 向电极(M)扩散

(2) 放电　　$H_3O^+ + M + e^- \rightarrow M—H + H_2O$

如果在碱性溶液中,由于H_3O^+很少,可能是H_2O分子放电。即



$$H_2O + M + e^- \rightarrow M—H + OH^-$$

或者



$$H_3O^+ + M—H + e^- \rightarrow M + H_2 + H_2O$$

(3) 复合



$$M—H + M—H \rightarrow 2M + H_2$$

(4) 逸出



$H_2 \rightarrow$ 从电极上逸出。

在以上步骤中,(1)和(4)不能影响反应速率。那么(2)和(3)中究竟哪一步最慢(即为控制步骤)呢?迟缓放电理论认为步骤(2)最慢,而复合理论认为步骤(3)最慢。

一般来说,对氢超电势较高的金属如 Hg,Zn,Pb,Cd 等可用迟缓放电理论来解释其实验事实。对氢超电势较低的金属如 Pt,Pd 等,可用复合理论来解释其实验事实。至于氢超电势介于两者之间的金属,情况较为复杂些。但是,不论采用何种理论都能得出经验的塔菲尔公式。

三、影响氢超电势的因素较多,在测量过程中除应避免电阻超电势和浓差超电势之外,特别要注意电极的处理和溶液的清洁,这是做好本实验的关键。电极处理必须严格,如果电极表面存在杂质,尤其是有机物,会使铂中毒,即使是微量,也会严重影响测量结果。

对电解池磨口也要用电解质溶液湿润封闭,而不能用油脂。

溶液的配制,特别要注意电解质和水的高度纯净。实验室制备电导水,可在水中加入少量的 $KMnO_4$ 呈微酸性水溶液,加热回流数小时,以破坏水中存在的微量有机杂质,并反复蒸馏 3~4 次,检测其电导率小于 2×10^{-6} $S\cdot cm^{-1}$。制备电解液最好是以气体通入电导水中而制得。如 HCl 溶液可用 HCl 气体通入电导水中而制得(这样可以隔绝空气)。该 HCl 气体可用浓 H_2SO_4 与经过高温焙烧过的 KCl 作用而获得。

另外,通入的氢气必须是高纯度的,可以将氢气分别通过盛有浓 H_2SO_4、焦性没食子酸溶液的洗气瓶,以除去氢气中微量的有机物与 O_2。同时所用的橡皮管应预先用浓 NaOH 溶液浸泡,然后用水冲洗干净。可用 4 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH(35 mL)加焦性没食子酸(2 g)配制成焦性没食子酸溶液。氢气也可用含 Ag 或 Pt 的分子筛提纯。

四、本实验的研究电极采用铂丝,而不用铂片,除了省材料耐用之外,主要目的是减小电极面积,以便在较小电流强度下可获得较大的电流密度,这样给电流的恒定也带来方便。

五、本实验也可采用 CHI660A 电化学分析仪中的"Tafel Plot"功能来测量。详情参见 CHI660A 电化学分析仪的用户手册。

Ⅵ. 提问思考

一、电解池中三个电极的作用分别是什么?

二、为什么通电流测得的电动势与不通电流时测得的电动势之间差值即为该电流密度下的超电势?

Ⅶ. 参考资料

1 查全性等编. 电极过程动力学导论. 第二版. 北京:科学出版社,1987. 333

2 傅献彩,沈文霞,姚天扬编. 物理化学 下册. 第四版. 北京:高等教育出版社,1990. 668

C. 动 力 学

实验十五 化学振荡反应

Ⅰ. 目的要求

一、了解、熟悉化学振荡反应的机理；

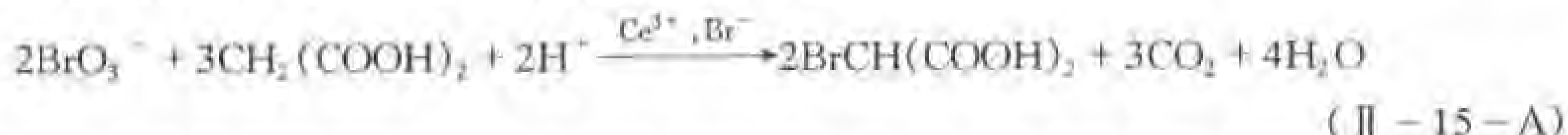
二、通过测定电位－时间曲线求得化学振荡反应的表观活化能。

Ⅱ. 基本原理

人们通常所研究的化学反应，其反应物和产物的浓度呈单调变化，最终达到不随时间变化的平衡状态。而某些化学反应体系中，会出现非平衡非线性现象，即有些组分的浓度会呈现周期性变化，该现象称为化学振荡。为了纪念最先发现、研究这类反应的两位科学家（Belousov 和 Zhabotinskii），人们将可呈现化学振荡现象的含溴酸盐的反应系统笼统地称为 BZ 振荡反应（BZ Oscillating Reaction）。

大量的实验研究表明，化学振荡现象的发生必须满足 3 个条件：(1) 必须是远离平衡的敞开体系；(2) 反应历程中应含有自催化步骤；(3) 体系必须具有双稳态性（bistability），即可在两个稳态间来回振荡。

有关 BZ 振荡反应的机理，目前为人们所普遍接受的是 FKN 机理，即由 Field、Körös 和 Noyes 三位学者提出的机理。对于下列著名的化学振荡反应



$$2BrO_3^- + 3CH_2(COOH)_2 + 2H^+ \xrightarrow{Ce^{3+},\ Br^-} 2BrCH(COOH)_2 + 3CO_2 + 4H_2O \qquad (Ⅱ-15-A)$$

FKN 机理认为，在硫酸介质中以铈离子作催化剂的条件下，丙二酸被溴酸盐氧化的过程至少涉及 9 个反应。

1. 当上述反应中[Br^-]较大时，BrO_3^- 是通过下面系列反应被还原为 Br_2 的，



$$Br^- + BrO_3^- + 2H^+ \xrightarrow{k_1} HBrO_2 + HOBr \quad (k_1 = 2.1\ mol^{-3}\cdot L^{9}\cdot s^{-1},25\ ℃) \qquad (Ⅱ-15-1)$$

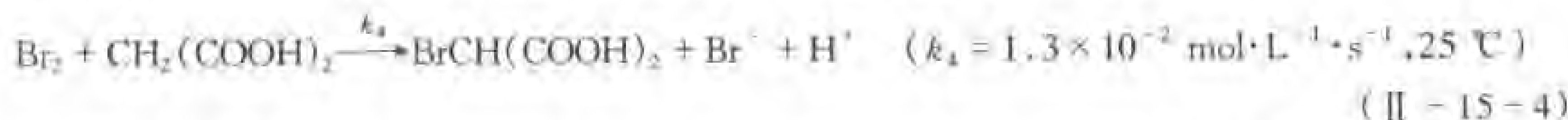


$$HBrO_2 + Br^- + H^+ \xrightarrow{k_2} 2HOBr \quad (k_2 = 2\times 10^9\ mol^{-2}\cdot L^{6}\cdot s^{-1},25\ ℃) \qquad (Ⅱ-15-2)$$



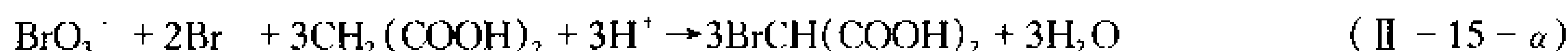
$$HOBr + Br^- + H^+ \xrightarrow{k_3} Br_2 + H_2O \quad (k_3 = 8\times 10^9\ mol^{-2}\cdot L^{6}\cdot s^{-1},25\ ℃) \qquad (Ⅱ-15-3)$$

其中反应（Ⅱ－15－1）是控制步骤。上述反应产生的 Br_2 使丙二酸溴化



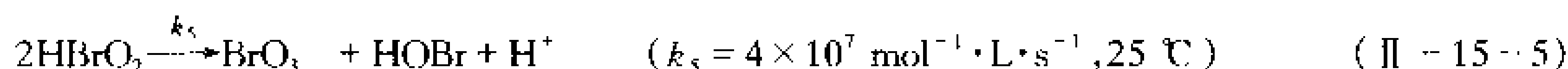
$$Br_2 + CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{k_4} BrCH(COOH)_2 + Br^- + H^+ \quad (k_4 = 1.3\times 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1},25\ ℃) \qquad (Ⅱ-15-4)$$

因此，导致丙二酸溴化的总反应（Ⅱ－15－a）为上述四个反应之和而形成一条反应链，



$$BrO_3^- + 2Br^- + 3CH_2(COOH)_2 + 3H^+ \rightarrow 3BrCH(COOH)_2 + 3H_2O \qquad (\text{Ⅱ}-15-\alpha)$$

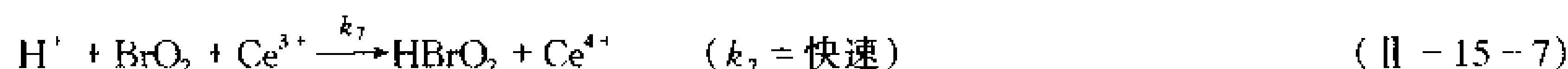
2．当[Br^-]较小时，溶液中的下列反应导致了铈离子的氧化



$$2HBrO_2 \xrightarrow{k_5} BrO_3^- + HOBr + H^+ \quad (k_5 = 4\times10^7\ mol^{-1}\cdot L\cdot s^{-1}, 25\ ℃) \qquad (\text{Ⅱ}-15-5)$$



$$H^+ + BrO_3^- + HBrO_2 \xrightarrow{k_6} 2BrO_2 + H_2O \quad (k_6 = 1\times10^4\ mol^{-2}\cdot L^6\cdot s^{-1}, 25\ ℃) \qquad (\text{Ⅱ}-15-6)$$



$$H^+ + BrO_2 + Ce^{3+} \xrightarrow{k_7} HBrO_2 + Ce^{4+} \quad (k_7 = \text{快速}) \qquad (\text{Ⅱ}-15-7)$$

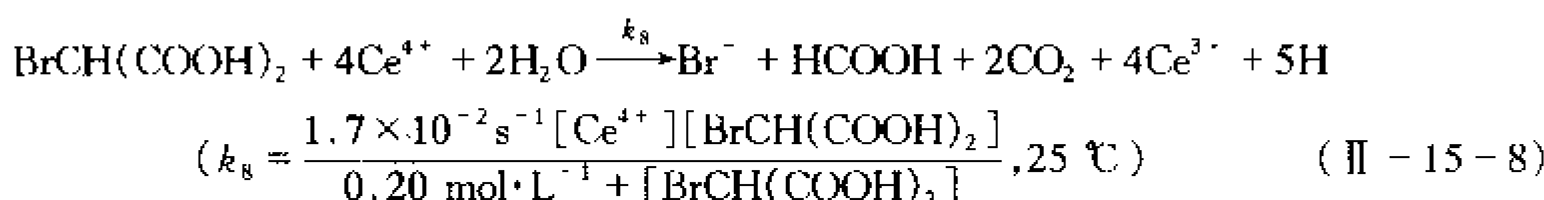
上面三个反应的总和组成了下列反应链，



$$BrO_3^- + 4Ce^{3+} + 5H^+ \rightarrow HOBr + 4Ce^{4+} + 2H_2O \qquad (\text{Ⅱ}-15-\beta)$$

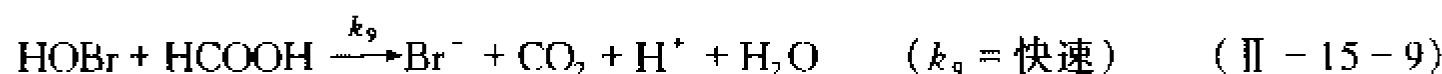
该反应链是振荡反应发生所必需的自催化反应，其中反应式（Ⅱ－15－6）是速度控制步骤。

最后，Br^-可通过下列两步反应而得到再生，



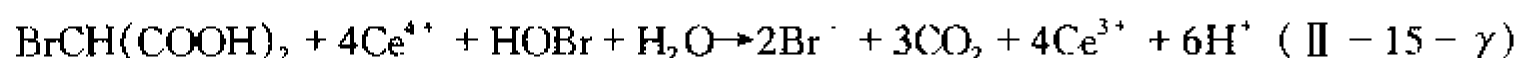
$$BrCH(COOH)_2 + 4Ce^{4+} + 2H_2O \xrightarrow{k_8} Br^- + HCOOH + 2CO_2 + 4Ce^{3+} + 5H$$

$$\left(k_8 = \frac{1.7\times10^{-2}s^{-1}[Ce^{4+}][BrCH(COOH)_2]}{0.20\ mol\cdot L^{-1} + [BrCH(COOH)_2]}, 25\ ℃\right) \qquad (\text{Ⅱ}-15-8)$$



$$HOBr + HCOOH \xrightarrow{k_9} Br^- + CO_2 + H^+ + H_2O \quad (k_9 = \text{快速}) \qquad (\text{Ⅱ}-15-9)$$

上述两式偶合给出的净反应为：



$$BrCH(COOH)_2 + 4Ce^{4+} + HOBr + H_2O \rightarrow 2Br^- + 3CO_2 + 4Ce^{3+} + 6H^+ \qquad (\text{Ⅱ}-15-\gamma)$$

如将反应式（Ⅱ－15－α）、（Ⅱ－15－β）和（Ⅱ－15－γ）相加就组成了反应系统中的一个振荡周期，即得到总反应式（Ⅱ－15－A）。必须指出，在总反应中铈离子和溴离子已对消，起到了真正的催化作用。

综上所述，BZ振荡反应体系中存在着两个受溴离子浓度控制的过程（α）和（β），即[Br^-]起着转向开关的作用，当[Br^-]＞临界浓度[Br^-]$_{临界}$时发生（Ⅱ－15－α）过程；而当[Br^-]＜[Br^-]$_{临界}$时发生（Ⅱ－15－β）过程。该反应溴离子的临界浓度为：

$$[Br^-]_{临界} = \frac{k_6}{k_2}[BrO_3^-] = 5\times10^{-6}[BrO_3^-]$$

若已知实验的初始[BrO_3^-]，由上式可估算[Br^-]$_{临界}$。

测定、研究BZ化学振荡反应可采用离子选择性电极法、分光光度法和电化学等方法。本实验采用电化学方法，即在不同的温度下通过测定因[Ce^{4+}]和[Ce^{3+}]之比产生的电势随时间变化曲线，分别从曲线中（如图Ⅱ－15－1）得到诱导时间（t_u）和振荡周期（t_z），并根据阿仑尼乌斯（Arrhenius）方程，

$$\ln 1/t_u(\text{或 } 1/t_z) = -(E/RT) + \ln A$$

（式中 E 为表观活化能；R 是摩尔气体常数（8.314 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$）；$T$ 是热力学温度；A 是经验常数。）分别作 $\ln(1/t_u) - 1/T$ 和 $\ln(1/t_z) - 1/T$ 图，最后从图中的曲线斜率分别求得表观活化能（E_u和 E_z）。

Ⅲ．仪器　试剂

CHI电化学分析仪（包括计算机）　　　　电磁搅拌器

超级恒温槽

100 mL电解池(带夹套)

100 mL容量瓶

50 mL、250 mL烧杯

搅棒、滴管、2 mL移液管

硫酸铈铵(分析纯)

丙二酸(分析纯)

饱和甘汞电极(带1 mol·L^{-1} H_2SO_4盐桥)

铂丝电极

10 mL、50 mL量筒

洗瓶

天平

硫酸(分析纯)

溴酸钾(分析纯)

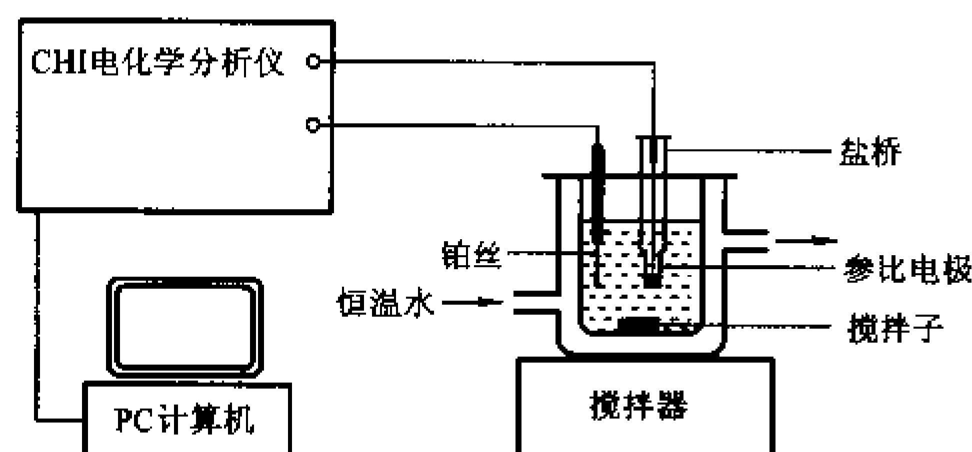
Ⅳ. 实验步骤

一、配制溶液

分别用蒸馏水配制0.005 mol·L^{-1}硫酸铈铵(必须在0.2 mol·L^{-1}硫酸介质中配制)、0.4 mol·L^{-1}丙二酸、0.2 mol·L^{-1}溴酸钾、3 mol·L^{-1}硫酸各100 mL。

二、准备工作

1. 测量线路如图Ⅱ-15-1所示。打开仪器电源预热10 min;同时开启恒温槽电源(包括加热器的电源),并调节温度为30 ℃(或比当时的室温高3~5 ℃)。



图Ⅱ-15-1 振荡反应测量线路图

2. 将配好的硫酸铈铵、丙二酸和硫酸溶液各10 mL放入已洗干净的电解池中,同时也将10 mL溴酸钾溶液在恒温槽中恒温。开启电磁搅拌的电源使溶液在设定的温度下恒温至少10 min。在以下系列实验过程中尽量使搅拌子的位置和转速保持一致。

3. 通过计算机使电化学分析仪进入Windows工作界面,在工具栏里通过鼠标点击"T"(实验技术),此时屏幕上显示一系列实验技术的菜单;点击"Open Circuit Potential - Time"(即应用"开路电位-时间"技术),点击"OK";再点击工具栏里的参数设置键,在对话框中填入适当的"数值":

˙Run Time(sec) = "700" (在实验过程中根据需要可随时终止实验。)

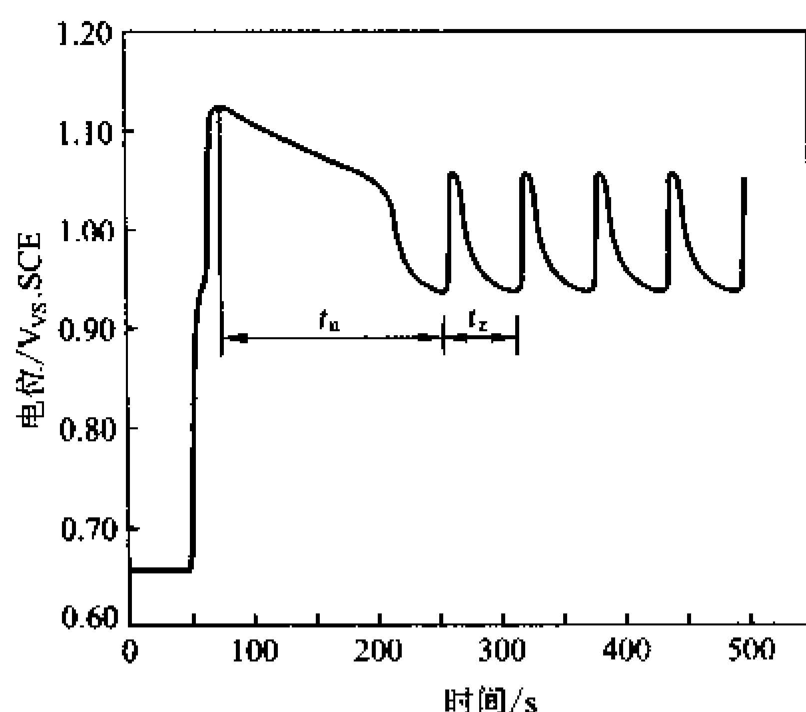
˙High E Limit(V) = "1.2"

˙Low E Limit(V) = "0.6"

再点击"OK"键,至此参数已设置完毕。上述高和低两项极限值也可根据需要而设定。有关CHI电化学分析仪的工作原理和详细使用方法可参见仪器十三和技术第二章。

三、测量

1. 被测溶液在指定温度下恒温足够长时间(至少 10 min)后，点击工具栏里的运行键，实验即刻开始，屏幕上会显示电位－时间曲线(同时也分别显示电位和时间的数值)，此时的曲线应该为一平线。60 s(或基线平坦)后将预先已恒温的 10 mL 溴酸钾溶液倒入电解池中。此时曲线(电位)会发生突跃，同时注意溶液颜色的变化。经过一段时间的“诱导”，开始振荡反应，此后的曲线呈现有规律的周期变化(如图Ⅱ－15－2 所示)，实验结束后给实验结果取个文件名存盘。



图Ⅱ－15－2　化学振荡反应的电位－时间曲线

2. 将恒温槽温度调至 32 ℃，取出电极洗净电解池和所有用过的电极，然后重复上述步骤进行测量。分别每间隔 2 ℃测定一条曲线，至少测量六个温度下的曲线。

3. 如有兴趣，在测量最后一条曲线前将参数改成 Run Time(sec)＝“3000”或更长一些，则可从实验结果中看到化学振荡反应的“兴衰”。

Ⅴ. 数据处理

一、分别从各条曲线中找出诱导时间(t_u)和振荡周期(t_z)，并列表(可参考表Ⅱ－15－1)。

二、根据计算结果分别作 $\ln(1/t_u)-1/T$ 和 $\ln(1/t_z)-1/T$ 图。

三、根据图中直线的斜率分别求出诱导表观活化能(E_u)和振荡表观活化能(E_z)。

表Ⅱ－15－1　实验记录表格示意

温度/K	$1/T(K\times10^{-3})$	t_u	$\ln(1/t_u)$	t_z	$\ln(1/t_z)$

Ⅵ. 评注启示

一、为了防止参比电极中离子对实验的干扰，以及溶液对参比电极的干扰，所用的饱和甘汞电极与溶液之间必须用 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 盐桥隔离。

二、所使用的电解池、电极和一切与溶液相接触的器皿是否干净是本实验成败的关键，故每

次实验完毕后必须将所有用具冲洗干净。

三、大多数反应在所研究的一定温度范围内是符合阿仑尼乌斯公式的，包括基元反应和一些复杂反应。只是复杂反应的活化能是组成该反应各基元步骤的活化能的代数和。通常，称复杂反应的活化能为表观活化能。

Ⅶ. 提问思考

一、影响诱导期、周期及振荡寿命的主要因素有哪些？

二、为什么在实验过程中应尽量使搅拌子的位置和转速保持一致？

Ⅷ. 参考资料

1 Richard J Field, Endre Körös, Richard M Noyes. J Amer Chem Soc, 1972(94): 8 649

2 邓景发，范康年编. 物理化学. 北京：高等教育出版社，1993. 596，624

实验十六　旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数

Ⅰ. 目的要求

一、了解旋光仪的基本原理，掌握旋光仪的正确使用方法；

二、了解反应物浓度与旋光度之间的关系；

三、测定蔗糖转化反应的速率常数和半衰期。

Ⅱ. 基本原理

蔗糖在水中转化成葡萄糖与果糖，其反应为：



$$C_{12}H_{22}O_{11}(\text{蔗糖}) + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6(\text{葡萄糖}) + C_6H_{12}O_6(\text{果糖})$$

它是一个二级反应，在纯水中此反应的速率极慢，通常需要在 H^+ 离子催化作用下进行。由于反应时水是大量存在的，尽管有部分水分子参加了反应，仍可近似地认为整个反应过程中水的浓度是恒定的；而且 H^+ 是催化剂，其浓度也保持不变。因此蔗糖转化反应可看作为一级反应。

一级反应的速率方程可由下式表示：

$$-\frac{dc}{dt} = kc \qquad (Ⅱ-16-1)$$

式中 c 为时间 t 时的反应物浓度，k 为反应速率常数。上式积分可得：

$$\ln c = \ln c_0 - kt \qquad (Ⅱ-16-2)$$

c_0 为反应开始时反应物浓度。

当 $c=\frac{1}{2}c_0$ 时，时间 t 可用 $t_{1/2}$ 表示，即为反应半衰期：

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \qquad (Ⅱ-16-3)$$

从(Ⅱ－16－2)式可看出，在不同时间测定反应物的相应浓度，并以 $\ln c$ 对 t 作图，可得一直线，由直线斜率即可求得反应速率常数 k。然而反应是在不断进行的，要快速分析出反应物的浓度是困难的。但蔗糖及其转化产物，都具有旋光性，而且它们的旋光能力不同，故可以利用体系在反应进程中旋光度的变化来度量反应的进程。

测量物质旋光度所用的仪器称为旋光仪。溶液的旋光度与溶液中所含旋光物质的旋光能力、溶剂性质、溶液浓度、样品管长度及温度等均有关系。当其他条件均固定时，旋光度 α 与反应物浓度 c 呈线性关系，即

$$\alpha = \beta c \qquad (Ⅱ-16-4)$$

式中比例常数 β 与物质旋光能力、溶剂性质、溶液浓度、样品管长度及温度等有关。

物质的旋光能力用比旋光度来度量，比旋光度用下式表示：

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c_A} \qquad (Ⅱ-16-5)$$

式中 $[\alpha]_D^{20}$ 右上角的"20"表示实验时温度为 20 ℃，D 是指旋光仪所采用的钠灯光源 D 线的波长(即 589 nm)，α 为测得的旋光度(°)，l 为样品管长度(dm)，c_A 为浓度(g/100 mL)。

作为反应物的蔗糖是右旋性物质，其比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = 66.6°$；生成物中葡萄糖也是右旋性物质，其比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = 52.5°$；但果糖是左旋性物质，其比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = -91.9°$。由于生成物中果糖的左旋性比葡萄糖右旋性大，所以生成物呈现左旋性质。因此随着反应的进行，体系的右旋角不断减小，反应至某一瞬间，体系的旋光度可恰好等于零，而后就变成左旋，直至蔗糖完全转化，这时左旋角达到最大值 α_∞。

设体系最初的旋光度为：

$$\alpha_0 = \beta_{反} c_0 \qquad (t=0，蔗糖尚未转化) \qquad (Ⅱ-16-6)$$

体系最终的旋光度为：

$$\alpha_\infty = \beta_{生} c_0 \qquad (t=\infty，蔗糖已完全转化) \qquad (Ⅱ-16-7)$$

式(Ⅱ－16－6)和(Ⅱ－16－7)中 $\beta_{反}$ 和 $\beta_{生}$ 分别为反应物与生成物的比例常数。

当时间为 t 时，蔗糖浓度为 c，此时旋光度为 α_t，即

$$\alpha_t = \beta_{反} c + \beta_{生}(c_0 - c) \qquad (Ⅱ-16-8)$$

由式(Ⅱ－16－6)、(Ⅱ－16－7)和(Ⅱ－16－8)联立可解得：

$$c_0 = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\beta_{反} - \beta_{生}} = \beta'(\alpha_0 - \alpha_\infty) \qquad (Ⅱ-16-9)$$

$$c = \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\beta_{反} - \beta_{生}} = \beta'(\alpha_t - \alpha_\infty) \qquad (Ⅱ-16-10)$$

将式(Ⅱ－16－9)和(Ⅱ－16－10)代入(Ⅱ－16－2)式即得：

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) \qquad (Ⅱ-16-11)$$

显然，如以 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对 t 作图可得一直线，从直线斜率即可求得反应速率常数 k。

Ⅲ. 仪器　试剂

旋光仪　　　　移液管(25 mL)　2 支

恒温箱		蔗糖(分析纯)
恒温槽		葡萄糖(分析纯)
具塞大试管(50 mL)	4 支	HCl 溶液($4\ mol \cdot L^{-1}$)
锥形瓶(150 mL)		蔗糖酶液(自制)

Ⅳ. 实验步骤

一、仪器装置

请仔细阅读仪器九"旋光仪"章节,了解旋光仪的构造和原理,掌握使用方法。

二、旋光仪的零点校正

蒸馏水为非旋光物质,可以用来校正旋光仪的零点(即 $\alpha=0$ 时仪器对应的刻度)。校正时,先洗净样品管,将管的一端加上盖子,并由另一端向管内灌满蒸馏水,在上面形成一凸面,然后盖上玻璃片和套盖,玻璃片紧贴于旋光管,此时管内不应有气泡存在。必须注意旋紧套盖时,一只手握住管上的金属鼓轮,另只一手旋套盖,不能用力太猛,以免压碎玻璃片。然后用吸滤纸将管外的水擦干,再用擦镜纸将样品管两端的玻璃片擦净,放入旋光仪的光路中。打开光源,调节目镜聚焦,使视野清晰,再旋转检偏镜至能观察到三分视野暗度相等为止。记下检偏镜的旋光度 α,重复测量数次,取其平均值。此平均值即为零点,用来校正仪器系统误差。

三、反应过程的旋光度测定

洗净、烘干 4 支具塞大试管备用。

将恒温水浴和恒温箱都调节到所需的反应温度(如 25 ℃、30 ℃或 35 ℃)。在锥形瓶内,称取 20 g 蔗糖,加入 100 mL 蒸馏水,使蔗糖完全溶解,若溶液混浊,则需要过滤。用移液管吸取蔗糖溶液 25 mL,注入预先已清洁干燥的 50 mL 试管内并加盖;同法,用另一支移液管吸取 25 mL $4\ mol \cdot L^{-1}$ 的 HCl 溶液,置于另一支 50 mL 试管内并加盖。将这两支试管一起置于恒温水浴内恒温 10 min 以上。然后将两试管取出,擦干试管外壁的水珠,将 HCl 溶液倒入蔗糖溶液中,同时记下时间,来回倒三、四次,使之均匀后,立即用少量反应液荡洗旋光管两次,然后将反应液装满旋光管,旋上套盖,放进已预先恒温的旋光仪内,测量各时间的旋光度。(注意:荡洗和装样只能用去一半左右的反应液。)要求在反应开始后 2~3 min 内测定第一个数据(约在 5°左右)。在以后的 15 min 内,每间隔一分钟测量一次。随后由于反应物浓度降低而使反应速率变慢,此时可将每次测量的时间间隔适当放宽,一直测量到反应时间为 50 min 为止。在此期间,将剩余的另一半反应液置于 50~60 ℃的水浴内温热待用。

四、α_∞ 的测量

将已在水浴内温热 40 min 的反应液取出,冷至实验温度下测定旋光度。在 10~15 min 内,读取 5~7 个数据,如在测量误差范围内,则取其平均值,即为 α_∞ 值。

五、将恒温水浴和恒温箱的温度调高 5 ℃,按上述步骤三和四再测量一套数据。

Ⅴ. 数据处理

一、分别将在两个不同温度下反应过程中所测得的旋光度 α_t 与对应时间 t 列表,作出 α_t-t 曲线图。

二、分别从两条 α_t-t 曲线上 10~40 min 的区间内,等间隔取 8 个(α_t-t)数组,并通过计

算,以 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对 t 作图,由直线斜率求反应速率常数 k,并计算反应半衰期 $t_{1/2}$。

三、根据实验测得的 $k(T_1)$ 和 $k(T_2)$,利用阿仑尼乌斯(Arrhenius)公式计算反应的平均活化能。

四、文献值,见表Ⅱ－16－1。

表Ⅱ－16－1　温度与盐酸浓度对蔗糖水解速率常数的影响[3]

c_{HCl}/mol·L^{-1}	$k \times 10^3$/min^{-1}		
	298.2K	308.2K	318.2K
0.050 2	0.416 9	1.738	6.213
0.251 2	2.255	9.355	35.86
0.413 7	4.043	17.00	60.62
0.900 0	11.16	46.76	148.8
1.214	17.455	75.97	—
E＝108 kJ·mol^{-1}			

Ⅵ. 评注启示

一、蔗糖在纯水中水解速率很慢,但在催化剂作用下会迅速加快,此时反应速率大小不仅与催化剂种类有关而且与催化剂的浓度有关。

本实验除了用 H^+ 离子作催化剂外,也可用蔗糖酶催化。后者的催化效率更高,并且用量可减小。如用蔗糖酶液(3～5 活力单位/mL),其用量仅为 2 mol·L^{-1} HCl 用量的 1/50。

蔗糖酶的制备可采用以下方法:在 50 mL 清洁的锥形瓶中加入鲜酵母 10 g,同时加入 0.8 g 醋酸钠,搅拌 15～20 min,使团块溶化,再加 1.5 mL 甲苯,用软木塞将瓶口塞住并摇荡 10 min,置于 37 ℃恒温水浴中,保温 60 h。取出后加入 1.6 mL 4 mol·L^{-1}醋酸溶液和 5 mL 蒸馏水,使其 pH 为 4.5 左右,摇匀。然后以 3 000 r·min^{-1}的转速,离心 30 min,取出后用滴管将中层澄清液移出,放置于冰柜中备用。

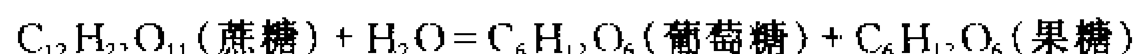
本实验用 HCl 溶液作催化剂(浓度保持不变)。如果改变 HCl 浓度,其蔗糖转化速率也随着变化。详见表Ⅱ－16－1。反应所用蔗糖溶液初始浓度为 20％。

二、温度对反应速率常数影响很大,所以严格控制反应温度是做好本实验的关键。建议在反应开始时溶液的混合操作在恒温箱中进行。

反应进行到后阶段,为了加快反应进程,采用 50～60 ℃恒温,促使反应进行完全。但温度不能高于 60 ℃,否则会产生副反应,此时溶液变黄。因为蔗糖是由葡萄糖的苷羟基与果糖的苷羟基之间缩合而成的二糖。在 H^+ 离子催化下,除了苷键断裂进行转化反应外,由于高温还有脱水反应。这就会影响测量结果。

三、假级反应

对于蔗糖水解:



$$C_{12}H_{22}O_{11}(\text{蔗糖}) + H_2O = C_6H_{12}O_6(\text{葡萄糖}) + C_6H_{12}O_6(\text{果糖})$$

人们发现该反应速率为：$v = kc(C_{12}H_{22}O_{11})$。因为溶剂水参加反应，预计其速率定律应具有：$v = k'c^m(C_{12}H_{22}O_{11})\cdot c^n(H_2O)$的形式。由于水是大量存在的，各次实验中，水的浓度几乎保持不变。因此，可以认为：$k = k'c^n(H_2O)$。这个反应称为假一级反应，或称为准一级反应。

欲测定 n 是很困难的，但动力学表明 $n = 6$。这可以用包含六合水化蔗糖的反应历程予以解释。

假级数包括在催化反应中，催化剂影响速率，但在反应中不损耗。在一次实验中，H_3O^+浓度固定不变。然而，改变 $c(H_3O^+)$进行一系列实验时，人们发现实际上速率对 H_3O^+ 为一级反应。对于蔗糖水解的正确速率为 $v = k''c(C_{12}H_{22}O_{11})c^6(H_2O)c(H_3O^+)$反应为 8 级。然而在某一次实验中，它的表观(或假)级数为 1。

四、本实验在安排上，由于时间原因，采用测定两个温度下的反应速率常数来计算反应活化能。如果时间许可，最好测定 5 至 7 个温度下的速率常数，用作图法求算反应活化能 E，则更合理可靠些。

根据阿仑尼乌斯方程的积分形式：

$$\ln(k\cdot\mathrm{min}) = -\frac{E}{RT} + 常数$$

测定不同温度下的 k 值，作 $\ln(k\cdot\mathrm{min})$对 $1/T$ 图，可得一直线，从直线斜率求算反应活化能 E。上式对数中乘上时间(min)因子使得对数后数值的量纲为 1。

Ⅶ. 提问思考

一、实验中用蒸馏水来校正旋光仪的零点，试问在蔗糖转化反应过程中所测定的旋光度 α_t 是否必须要进行零点校正？

二、配制蔗糖溶液和盐酸溶液时，是将盐酸加到蔗糖溶液里去，可否将蔗糖溶液加到盐酸溶液中去？为什么？

Ⅷ. 参考资料

1 Daniels F, Alberty R A, Williams J W, Cornwell C D, Bender P, Harriman J E. Experimental Physical Chemistry. 7th edn. New York: McGraw - Hill, Inc, 1975. 149

2 [美] Levine Ira N 著，李芝芬，张玉芬，褚德萤译. 物理化学 下册. 北京：北京大学出版社，1983. 119

3 Lamble A, Lewis W C M. J Chem Soc. 1915(107):233

实验十七 分光光度法测定蔗糖酶的米氏常数

Ⅰ. 目的要求

一、用分光光度法测定蔗糖酶的米氏常数 K_M和最大反应速率 v_{max}；

二、了解底物浓度与酶反应速率之间的关系；

三、掌握 722 型分光光度计的使用方法。

Ⅱ．基本原理

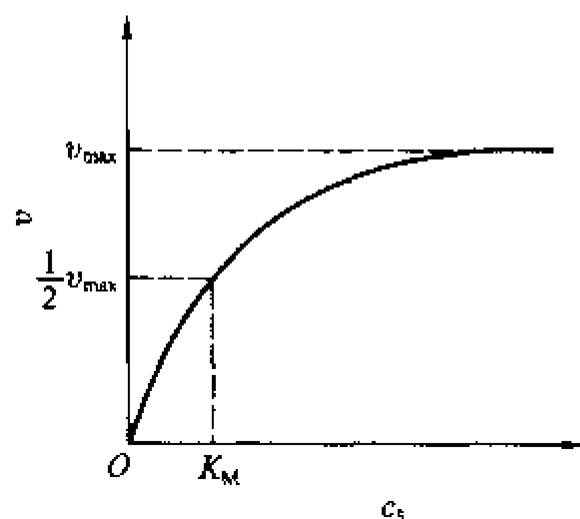
酶是由生物体内产生的具有催化活性的一类蛋白质。这类蛋白质表现出特异的催化功能，因此把酶叫做生物催化剂。它和一般催化剂一样，在相对浓度较低的情况下，仅能影响化学反应速率，而不改变反应平衡点，并在反应前后本身不发生变化，但酶的催化效率比一般催化剂要高 $10^7 \sim 10^{13}$ 倍，且具有高度的选择性，一种酶只能作用某一种或某一类特定的物质。又由于酶是一类蛋白质，所以其催化作用一般在常温、常压和近中性的溶液条件下进行。

酶反应速率与底物浓度、酶浓度、温度及 pH 值等因素有关，因此在实验中必须严格控制这些条件。

在酶催化反应中，底物浓度远远超过酶的浓度，在指定实验条件下，酶的浓度一定时，总的反应速率随底物浓度的增加而增加，直至底物过剩，此时底物浓度的进一步增加就不再影响反应速率了，而反应速率为最大，以 v_{max} 表示，如图Ⅱ－17－1 所示。图中 v 为反应速率，c_s 为底物浓度。在反应达到最大速率 v_{max} 之前的速率，一般称为反应初始速率。

米切利斯（Michaelis）应用酶反应过程中形成中间络合物的学说，导出了著名的米氏方程，这个方程直接给出了酶反应速率和底物浓度的关系，即：

$$v = \frac{v_{max} \cdot c_s}{K_M + c_s} \qquad (Ⅱ-17-1)$$



图Ⅱ－17－1 酶反应速率与底物浓度的关系

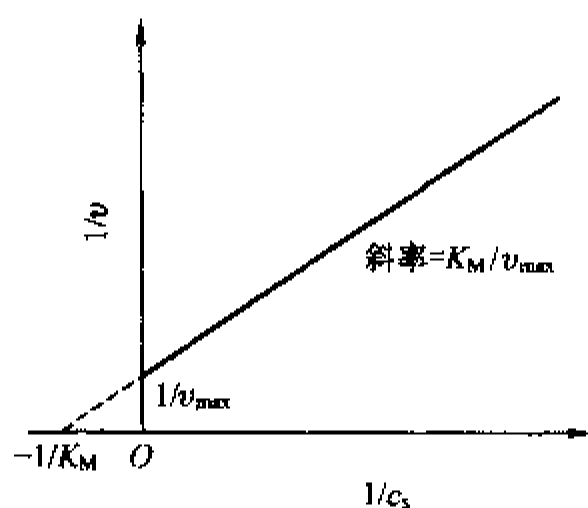
式中 K_M 为米氏常数，在指定条件下对每一种酶的反应都有它的特定的 K_M 值，与酶的浓度无关，因此它对研究酶反应动力学有很重要的实际意义。

由（Ⅱ－17－1）式不难看出，米氏常数是反应速率达到最大值的一半时的底物浓度，即当 $v = \frac{1}{2}v_{max}$ 时，$K_M = c_s$。（K_M 的单位与底物浓度的单位一致）。基于这一点，测定不同底物浓度时的酶反应速率，利用作图法，求出 v_{max}，在 $\frac{1}{2}v_{max}$ 处的相应位置上就可以求出 K_M 的近似值。但用这种方法并不理想，因为即使是用很大的底物浓度，也只能求得 K_M 的近似值。

为了准确求得 K_M 值，可采用双倒数作图法，即将方程（Ⅱ－17－1）改写成直线方程：

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{max}} \cdot \frac{1}{c_s} + \frac{1}{v_{max}} \qquad (Ⅱ-17-2)$$

以 $1/v$ 为纵坐标，$1/c_s$ 为横坐标作图可得如图Ⅱ－17－2 所示的直线，直线的截距是 $\frac{1}{v_{max}}$，斜率为 $\frac{K_M}{v_{max}}$，直线与横坐标的交点为 $-\frac{1}{K_M}$。



图Ⅱ－17－2 $\frac{1}{v}$ 与 $\frac{1}{c_s}$ 关系图

本实验用的蔗糖酶是一种水解酶，它能使蔗糖水解成葡萄糖和果糖，反应式如下：

$$\text{(蔗糖)} + H_2O \xrightarrow{\text{蔗糖酶}} \text{(葡萄糖)} + \text{(果糖)}$$

该反应的速率可以用单位时间内葡萄糖(产物)浓度的增加来表示。葡萄糖是一种还原糖，它与3,5－二硝基水杨酸共热(100 ℃)后被还原成棕红色的氨基化合物，在一定浓度范围内，还原糖(葡萄糖)的量和棕红色物质颜色的深浅程度成一定比例关系，因此可以用分光光度法来测定反应在单位时间内生成葡萄糖的量，从而计算出反应速率。所以测量不同底物(蔗糖)浓度 c_s 的相应反应速率 v，就可以利用(Ⅱ－17－2)式，将$\frac{1}{v}$对$\frac{1}{c_s}$作图，从而计算出米氏常数 K_M值。

Ⅲ. 仪器　试剂

高速离心机	试管(1.0×10 cm)
722 型分光光度计	3,5－二硝基水杨酸试剂(即 DNS)
恒温水浴	0.1 $mol\cdot L^{-1}$醋酸缓冲液
移液管(1 mL)	蔗糖酶溶液(2～5 单位/mL①)
移液管(2 mL)	蔗糖(分析纯)
比色管(25 mL)	葡萄糖(分析纯)
容量瓶(50 mL)	1.00 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH

Ⅳ. 实验步骤

一、蔗糖酶的制取

在 50 mL 锥形瓶中加入 10 g 鲜酵母和 0.8 g 醋酸钠，搅拌 15～20 min 后使团块溶化，再加 1.5 mL 甲苯，用软木塞将瓶口塞住，摇动 10 min，放入 37 ℃的恒温箱中保温 60 h。取出后加 1.6 mL 4 $mol\cdot L^{-1}$醋酸和 5 mL 水，使 pH 为 4.5 左右。混合物以每分钟 3 000 转离心 0.5 h。离心后混合物形成三层，将中层移出，注入试管中，即为粗制酶液。

二、溶液的配制

1. 0.1%葡萄糖标准液(1 $mg\cdot mL^{-1}$)：预先在 90 ℃温度下将葡萄糖烘 1 h，然后准确称取1 g 于 100 mL 烧杯中，用少量蒸馏水溶解后，定量转移至 1 000 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

2. 3,5－二硝基水杨酸(DNS)试剂：6.3 g DNS 试剂和 262 mL 的 2 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH 加到酒石酸钾钠的热溶液中(182 g 酒石酸钾钠溶于 500 mL 水中)，再加 5 g 重蒸酚和 5 g 亚硫酸钠，微

① 20 ℃时，质量分数为2.5%的蔗糖溶液在3 min内释放出1 mg还原糖的酶量，即定为一个[活力]单位。粗制酶液经精制后按此法测定，再稀释至所需浓度。

热搅拌溶解，冷却后加蒸馏水定容到 1 000 mL，储于棕色瓶中备用。

3. 0.1 $mol \cdot L^{-1}$蔗糖液：准确称取 34.2 g 蔗糖于 100 mL 烧杯中，加少量蒸馏水溶解后，定量转移到 1 000 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

三、葡萄糖标准曲线的制作

在 9 个 50 mL 容量瓶中按表Ⅱ－17－1 分别加入 0.1% 葡萄糖标准液及蒸馏水，得到一系列不同浓度的葡萄糖溶液。

分别吸取上述不同浓度的葡萄糖液 1.0 mL 注入 9 支试管内，另取一支试管加入 1.0 mL 蒸馏水，然后在每支试管中加入 1.5 mL DNS 试剂，混合均匀，在沸水浴中加热 5 min 后，取出以冷水冷却，每个管内再注入蒸馏水 2.5 mL，摇匀。在 722 型分光光度计上测量其光密度 A 值，测量时采用 540 nm 进行比色测定。根据测量结果作出标准曲线。

表Ⅱ－17－1　不同浓度葡萄糖溶液的配制

No.	V(0.1%葡萄糖溶液)/mL	$V(H_2O)$/mL	葡萄糖最终浓度/$\mu g \cdot mL^{-1}$
1	5.0	45.0	100
2	10.0	40.0	200
3	15.0	35.0	300
4	20.0	30.0	400
5	25.0	25.0	500
6	30.0	20.0	600
7	35.0	15.0	700
8	40.0	10.0	800
9	45.0	5.0	900

四、蔗糖酶米氏常数 K_M的测定

按表Ⅱ－17－2 数据在 9 支试管中分别加入 0.1 $mol \cdot L^{-1}$蔗糖液、0.1 $mol \cdot L^{-1}$醋酸缓冲液(pH＝4.6)，总体积达 2 mL，置于 35 ℃水浴中预热。另取预先制备的酶液在 35 ℃水浴中保温 10 min，依次向试管中加入稀释过的酶液各 2.0 mL，准确作用 5 min(用停表计时)后，再按次序加入 0.5 mL 2 $mol \cdot L^{-1}$ NaOH 溶液，摇匀，令酶反应终止。测定时，从每支试管中各吸取 0.5 mL 酶反应液加入盛有 1.5 mL DNS 试剂的 25 mL 比色管中，并加入 1.5 mL 蒸馏水，在沸水浴中加热 5 min 后用冷水冷却，再用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。然后用 722 型分光光度计逐一进行比色测定光密度值，波长用 540 nm。

表Ⅱ－17－2　反应物溶液的配制数据表

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V(蔗糖标准液*)/mL	0	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60	0.80
V(缓冲液**)/mL	2.00	1.80	1.75	1.70	1.65	1.60	1.50	1.40	1.20

* 蔗糖标准溶液浓度为 0.1 $mol \cdot L^{-1}$。

* * 缓冲溶液 pH 值为 4.6。

Ⅴ. 数据处理

根据上述各反应液测得的光密度值，在葡萄糖标准曲线上查出对应的葡萄糖浓度，结合反应时间计算其反应速率 v，并将对应的底物（蔗糖）浓度 c_s，同时用表格形式列出，将 $1/v$ 对 $1/c_s$作图。然后以直线斜率和截距求出 K_M和 v_{max}值。

表Ⅱ-17-3　某些酶的 K_M值

酶	底　物	K_M/mol·L^{-1}
麦芽糖酶	麦芽糖	2.1×10^{-1}
蔗糖酶	蔗糖	2.8×10^{-2}
磷酸酯酶	磷酸甘油	$<3.0\times10^{-3}$
乳酸脱氢酶	丙酮酸	3.5×10^{-5}
琥珀酸脱氢酶	琥珀酸	5.0×10^{-7}

摘自：南京药学院主编．生物化学．北京：人民卫生出版社，1979　56

Ⅵ. 评注启示

一、测定 K_M的意义

米氏常数 K_M是酶的一种特征常数。测定 K_M值不仅对研究酶的特性具有重要意义，而且通过 K_M可以了解酶催化动力学反应的有关性质。

米氏方程（Ⅱ-17-1）式是根据中间产物理论推导出来的。即在酶催化反应中，酶(E)和底物(S)首先生成中间产物(ES)，然后分解成产物(P)和游离酶(E)：



$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} P + E \qquad (Ⅱ-17-3)$$

k_1、k_{-1}、k_2代表反应各步的速率常数。当反应以恒态进行时，ES 的生成速率等于分解速率，即

$$k_1 \cdot c_E \cdot c_S = (k_{-1} + k_2) c_{ES} \qquad (Ⅱ-17-4)$$

或

$$\frac{c_E c_S}{c_{ES}} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

式中 c_E、c_S和 c_{ES}分别代表酶、底物和中间产物的浓度。令

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \qquad (Ⅱ-17-5)$$

或

$$K_M = \frac{c_E c_S}{c_{ES}}$$

设反应前酶的初始浓度为 $c_{0,E}$，则

$$c_E = c_{0,E} - c_{ES} \qquad (Ⅱ-17-6)$$

由（Ⅱ-17-5）和（Ⅱ-17-6）式得：

$$\frac{c_{0,E}}{c_{ES}} = \frac{K_M}{c_S} + 1 \qquad (Ⅱ-17-7)$$

当酶的浓度一定时，测定的是底物反应的初速率，那么由 S→P 的反应速率为 v，但在反应方

程式(Ⅱ－17－3)中,ES的分解速率很慢,这一步成了总反应的决定步骤,则有:

$$v = k_2 c_{ES} \qquad (Ⅱ-17-8)$$

在反应开始阶段,底物浓度 c_S 的增加,反应速率也随着增加;当 c_S 增加到过剩时,c_S 进一步增加不再影响反应速率了,即达到 v_{max},如图Ⅱ－17－1所示。此时绝大部分酶与底物都结合了。可近似地看作 $c_{0,E} \approx c_{ES}$,则有:

$$v_{max} = k_2 c_{0,E} \qquad (Ⅱ-17-9)$$

由(Ⅱ－17－8)和(Ⅱ－17－9)式可得:

$$\frac{c_{0,E}}{c_{ES}} = \frac{v_{max}}{v} \qquad (Ⅱ-17-10)$$

将(Ⅱ－17－10)代入(Ⅱ－17－7)式,整理后即为米氏方程:

$$v = \frac{v_{max} \cdot c_S}{K_M + c_S} \qquad (Ⅱ-17-1)$$

从以上看出米氏常数 K_M 是一个比较复杂的常数,它由(k_1,k_{-1},k_2)三个反应速率常数决定。但实际上,可以认为 K_M 是酶和底物形成的活化络合物的不稳定常数,是酶催化反应的一项很好的定量标志。K_M 越小,表示酶和底物反应愈完全。所以 K_M 值可以表示酶与底物的亲和力的大小。

二、从反应速率与底物浓度的关系来看,如式(Ⅱ－17－1)和(Ⅱ－17－9),当底物浓度接近于零或很小时,该体系为一级反应,即反应速率与底物浓度一次方成正比;但底物浓度增加到一定极限时,此后的反应速率与底物浓度无关($c_S \gg K_M$),即该体系接近于零级反应。本实验的测试工作,其底物浓度应选择适当,使反应在初始阶段进行。

三、本实验的操作全过程大约一大半时间,在安排学生实验时可以安排两天,如果事先预备好标准曲线和制备好酶液也可安排一天完成。

Ⅶ. 提问思考

一、为什么测定酶的米氏常数要采用初始速率法?

二、试讨论本实验对米氏常数的测定结果与底物浓度、反应温度和酸度的关系。

Ⅷ. 参考资料

1 吉林大学,四川大学编. 物理化学与胶体化学. 北京:高等教育出版社,1980. 349

2 蔡武城,李碧羽,李玉民. 生物化学实验技术教程. 上海:复旦大学出版社,1983. 196

3 Lehninger A L. Principles of Biochemistry. New York: Worth Publishers, Inc, 1982. 207

实验十八 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数

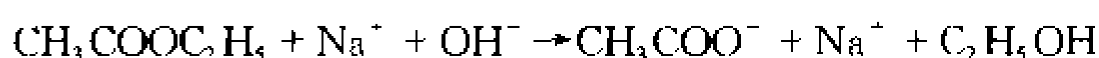
Ⅰ. 目的要求

一、了解二级反应的特点,学会用图解计算法求取二级反应的速率常数;

二、用电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数，了解反应活化能的测定方法。

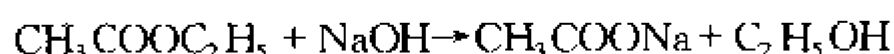
Ⅱ. 基本原理

乙酸乙酯皂化是一个二级反应，其反应式为：



$$CH_3COOC_2H_5 + Na^+ + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + Na^+ + C_2H_5OH$$

在反应过程中，各物质的浓度随时间而改变。某一时刻的 OH^- 离子浓度可用标准酸进行滴定求得，也可通过测量溶液的某些物理性质而得到。用电导仪测定溶液的电导值 G 随时间的变化关系，可以监测反应的进程，进而可求算反应的速率常数。二级反应的速率与反应物的浓度有关。如果反应物 $CH_3COOC_2H_5$ 和 NaOH 的初始浓度相同（均为 c），则反应时间为 t 时，反应所产生的 CH_3COO^- 和 C_2H_5OH 的浓度为 x，而 $CH_3COOC_2H_5$ 和 NaOH 的浓度均为 $(c-x)$。设逆反应可忽略，则反应物和生成物的浓度随时间的关系为：



$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

$t=0$：	c	c	0	0
$t=t$：	$c-x$	$c-x$	x	x
$t\rightarrow\infty$：	$\rightarrow 0$	$\rightarrow 0$	$\rightarrow c$	$\rightarrow c$

对上述二级反应的速率方程可表示为：

$$\frac{dx}{dt} = k(c-x)(c-x) \qquad (Ⅱ-18-1)$$

积分得：

$$kt = \frac{x}{c(c-x)} \qquad (Ⅱ-18-2)$$

显然，只要测出反应进程中 t 时的 x 值，再将 c 代入上式，就可得到反应速率常数 k 值。

由于反应物是稀的水溶液，故可假定 CH_3COONa 全部电离。则溶液中参与导电的离子有 Na^+、OH^- 和 CH_3COO^- 等，而 Na^+ 在反应前后浓度不变，OH^- 的迁移率比 CH_3COO^- 的大得多。随着反应时间的增加，OH^- 不断减少，而 CH_3COO^- 则不断增加，所以体系的电导值不断下降。在一定范围内，可以认为体系电导值的减少量与 CH_3COONa 的浓度 x 的增加量成正比，即

$$t=t: \quad x = \beta(G_0 - G_t) \qquad (Ⅱ-18-3)$$

$$t=\infty: \quad c = \beta(G_0 - G_\infty) \qquad (Ⅱ-18-4)$$

式中 G_0 和 G_t 分别为溶液起始和 t 时的电导值，G_∞ 为反应终了时的电导值，β 为比例常数。将式(Ⅱ-18-3)和(Ⅱ-18-4)代入(Ⅱ-18-2)得：

$$kt = \frac{\beta(G_0 - G_t)}{c\beta[(G_0 - G_\infty) - (G_0 - G_t)]} = \frac{G_0 - G_t}{c(G_t - G_\infty)} \qquad (Ⅱ-18-5a)$$

或写成

$$\frac{G_0 - G_t}{(G_t - G_\infty)} = ckt \qquad (Ⅱ-18-5b)$$

从直线方程式(Ⅱ-18-5b)可知，只要测出 G_0、G_∞ 以及一组 G_t 值，利用 $(G_0 - G_t)/(G_t -$

G_∞)对 t 作图，应得一直线，由斜率即可求得反应速率常数 k 值，k 的单位为 $min^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot L$。

Ⅲ．仪器　试剂

数字式电导仪	停表
恒温水浴	移液管(10 mL)
双管电导池	碘量瓶(100 mL)
NaOH(分析纯)	CH_3COONa(分析纯)
$CH_3COOC_2H_5$(分析纯)	

Ⅳ．实验步骤

一、开启恒温水浴电源，将温度调至实验所需值。开启电导仪的电源，预热。电导仪的使用方法参见技术第二章。

二、配制溶液

分别配制 0.010 0 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH、0.020 0 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH、0.010 0 $mol\cdot L^{-1}$ CH_3COONa 和 0.020 0 $mol\cdot L^{-1}$ $CH_3COOC_2H_5$ 各 50 mL。

三、G_0的测量

本实验采用双管电导池进行测量，其装置如图Ⅱ－18－1所示。

1．洗净双管电导池并烘干，加入适量 0.010 0 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH 溶液(能浸没铂黑电极并超出 1 cm)。

2．用电导水洗涤铂黑电极，再用 0.010 0 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH 溶液淋洗，然后插入电导池中。

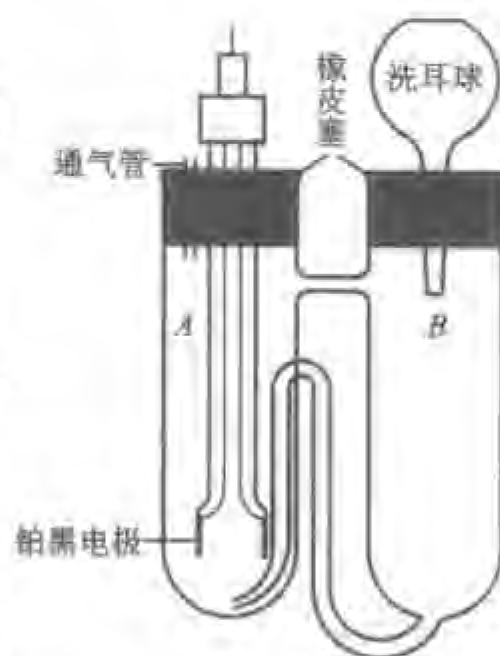
3．将整个系统置于恒温水浴中，恒温 10 min。

4．测量该溶液的电导值，每隔 2 min 读一次数据，读取三次。

5．更换溶液，重复测量，如果两次测量在误差允许范围内，则取平均值，即为 G_0。

四、G_∞的测量

实验测定中，不可能等到 $t\to\infty$，且反应也并不完全不可逆，故通常以 0.010 0 $mol\cdot L^{-1}$ CH_3COONa 溶液的电导值作为 G_∞，测量方法与 G_0的测量相同。但必须注意，每次更换测量溶液时，须用电导水淋洗电极和电导池，然后再用被测溶液淋洗三次。



图Ⅱ－18－1　双管电导池示意图

五、G_t的测量

1．电导池和电极的处理方法与上述相同，安装后置于恒温水浴内。

2．用移液管量取 10 mL 0.020 0 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH 放入 A 管中；用另一根移液管吸取 10 mL 0.020 0 $mol\cdot L^{-1}$ $CH_3COOC_2H_5$注入 B 管中，电解池塞上橡皮塞，恒温 10 min。

3．用洗耳球通过 B 管上口将 $CH_3COOC_2H_5$ 溶液轻轻压入 A 管中，当溶液压入一半时，开始记录反应时间。然后反复压几次，使溶液混合均匀，并立即测量其电导值。

4．每隔 2 min 读一次数据，直至电导值基本不变。该反应约需 45 min～1 h。

5. 反应结束后，倾去反应液，洗净电导池和电极。重新测量 G_∞，如果测量结果与前一次的基本相同，则可进行下一步的实验。

六、反应活化能的测定

按上述操作步骤测定另一个温度时的反应速率常数，并按阿仑尼乌斯(Arrhenius)公式计算反应活化能。

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right) \qquad (\text{Ⅱ}-18-6)$$

式中 k_1，k_2分别为温度 T_1，T_2时测得的反应速率常数，R 是摩尔气体常数，E 为反应的活化能。

Ⅴ. 数据处理

一、根据测定结果，分别以$(G_0-G_t)/(G_t-G_\infty)$对 t 作图，并从直线斜率计算反应速率常数 k_1，k_2。

二、根据公式(Ⅱ－18－6)计算反应的活化能。

三、文献值

$\frac{c(CH_3COOC_2H_5)}{mol\cdot L^{-1}}$	$\frac{c(OH^-)}{mol\cdot L^{-1}}$	$\frac{t}{℃}$	$\frac{k}{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$	$\frac{k}{L\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}$	$\frac{E}{kcal^{*}\cdot mol^{-1}}$	文献
		0	8.65×10^{-3}	0.519		[3]
0.01	0.02	10	2.35×10^{-2}	1.41	14.6	
		19	5.03×10^{-2}	3.02		
0.021	0.023	25		6.85		[4]
$\lg(k/L^{-1}\cdot mol\cdot min)=-1780/(T/K)+0.00754\,T/K+4.53$						[5]

* 1 cal＝4.184 J。

Ⅵ. 评注启示

一、在 NaOH 的初始浓度 a 略大于 $CH_3COOC_2H_5$初始浓度 b 的情况下，可以推导出[4]：

$$\ln\frac{(G_t-B/m)}{(G_t-G_\infty)}=a_\infty kt+\ln\frac{(G_0-B/m)}{(G_0-G_\infty)} \qquad (\text{Ⅱ}-18-7)$$

式中 B 和 m 分别与有关离子的摩尔电导率λ、电导池常数 K 以及 NaOH 的初始浓度 a 有关：

$$\left.\begin{aligned}B&=K/(\lambda_{OH^-}-\lambda_{Ac^-})\\ m&=a(\lambda_{Na^+}+\lambda_{Ac^-})/(\lambda_{OH^-}-\lambda_{Ac^-})\end{aligned}\right\} \qquad (\text{Ⅱ}-18-8)$$

a_∞可根据反应终了时的 pH 值求算：

$$\lg a_\infty=\text{pH}-14 \qquad (\text{Ⅱ}-18-9)$$

这样只要以 $\ln[(G_t-B/m)/(G_t-G_\infty)]$对 t 作图，由斜率即可计算反应速率常数 k。还需指出，利用这个方法甚至无需精确测定反应体系中乙酸乙酯的浓度，也可计算出 k 值。

二、由于空气中的 CO_2会溶入电导水和配制的 NaOH 溶液中，而使溶液浓度发生改变。因此在实验中可用煮沸的电导水，同时可在配好的 NaOH 溶液瓶上装配碱石灰吸收管等方法处理。由于 $CH_3COOC_2H_5$溶液水解缓慢，且水解产物又会部分消耗 NaOH，故所用的溶液必须新

鲜配制。

Ⅶ．提问思考

一、为何本实验要在恒温条件下进行，而且 $CH_3COOC_2H_5$ 和 NaOH 溶液在混合前还要预先恒温？

二、反应分子数与反应级数是两个完全不同的概念，反应级数只能通过实验来确定。试问如何从实验结果来验证乙酸乙酯皂化反应为二级反应？

三、乙酸乙酯皂化反应为吸热反应，试问在实验过程中如何处置这一影响而使实验得到较好结果？

四、如果 $CH_3COOC_2H_5$ 和 NaOH 溶液均为浓溶液，试问能否用此方法求得 k 值？为什么？

Ⅷ．参考资料

1 Daniels F, Alberty R A, Williams J W, Cornwell C D, Bender P, Harriman J E. Experimental Physical Chemistry. 7th edn. New York: McGraw-Hill, Inc, 1975. 144

2 傅献彩，沈文霞，姚天扬编. 物理化学 下册. 第四版. 北京：高等教育出版社，1990. 522，700

3 Stauffer C (Ed). Tables of Chemical Kinetics, Homogeneous Reactions, Supplement 1 to NBS Circular 510. U S Government Printing Office, 1956. 99

4 冯安春，冯喆. 简化电导法测量乙酸乙酯皂化反应速率常数. 化学通报. 1986(3):55

5 孙尔康，徐维清，邱金恒编. 物理化学实验. 南京：南京大学出版社，1998. 62

实验十九　丙酮碘化反应的速率方程

Ⅰ．目的要求

一、掌握用孤立法确定反应级数的方法；

二、测定酸催化作用下丙酮碘化反应的速率常数；

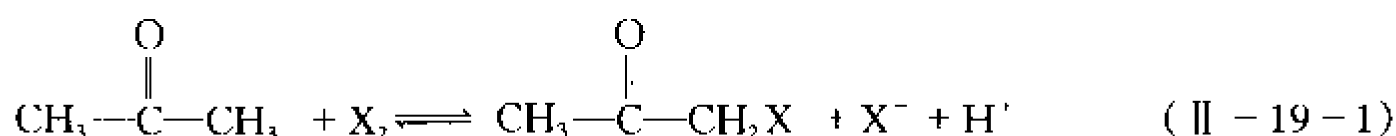
三、通过本实验加深对复杂反应特征的理解。

Ⅱ．基本原理

大多数化学反应是由若干个基元反应组成的。这类复杂反应的反应速率和反应物活度之间的关系大多不能用质量作用定律预示。以实验方法测定反应速率和反应物活度的计量关系，是研究反应动力学的一个重要内容。对复杂反应，可采用一系列实验方法获得可靠的实验数据，并据此建立反应速率方程式，以其为基础，推测反应的机理，提出反应模式。

孤立法是动力学研究中常用的一种方法。设计一系列溶液，其中只有某一物质的浓度不同，而其他物质的浓度均相同，借此可以求得反应对该物质的级数。同样亦可得到各种作用物的级数，从而确立速率方程。

本实验以丙酮碘化为例，说明如何应用孤立法和稳定态近似条件来推得速率方程以及可能的反应机理。丙酮卤化反应是一个复杂反应，其反应式为：



式中 X 为卤素。实验表明，反应的速率几乎与卤素的种类及其浓度无关，但却与溶液中的丙酮和氢离子浓度密切相关。实际上，在一定浓度范围内，通常可以用物质的浓度替代活度表示某一物质对反应速率的影响。

假设上述反应的反应速率方程为：

$$-\frac{dc_{碘}}{dt}=kc_{丙}^{x}c_{酸}^{y}c_{碘}^{z} \qquad (\text{Ⅱ}-19-2)$$

式中 x、y、z 分别代表丙酮、氢离子和碘的反应级数。将该式取对数得：

$$\lg\left(-\frac{dc_{碘}}{dt}\right)=\lg k+x\lg c_{丙}+y\lg c_{酸}+z\lg c_{碘} \qquad (\text{Ⅱ}-19-3)$$

在上述三种物质中，首先固定其中两种物质的浓度，配制出第三种物质浓度不同的一系列溶液。如此，反应速率只是该物质浓度的函数。以 $\lg(-dc_{碘}/dt)$ 对该组分浓度的对数作图，所得直线的斜率即为该物质在此反应中的反应级数。同理，可以得到其他两个物质的反应级数。

碘在可见光区有一个很宽的吸收带，因此可以方便地用分光光度计测定反应过程中碘浓度随时间变化的关系。按照比尔(Beer)定律：

$$A=\lg T=\lg\left(\frac{I}{I_0}\right)=-abc_{碘} \qquad (\text{Ⅱ}-19-4)$$

式中 A 为吸光度，T 为透光率，I 和 I_0 分别为某一定波长的光线通过待测溶液和空白溶液后的光强，a 为吸光系数，b 为样品池光径长度。以 A 对时间 t 作图，其斜率应为 $a\cdot b\cdot(-dc_{碘}/dt)$。如已知 a 和 b，则可计算出反应速率。

若 $c_{丙}\approx c_{酸}\gg c_{碘}$，可以发现 A 值对 t 的关系图为一直线。显然只有当 $-dc_{碘}/dt$ 不随时间而改变时，该直线关系才能成立。这也就意味着，反应速率与碘的浓度无关，从而可得知丙酮碘化反应对碘的级数为零。

本实验选定丙酮的浓度范围为 0.1～0.4 mol·L⁻¹，氢离子浓度为 0.1～0.4 mol·L⁻¹，碘的浓度为 0.000 1～0.01 mol·L⁻¹。反应过程中可认为 $c_{丙}$ 和 $c_{酸}$ 保持不变，又因 $z=0$，则由式(Ⅱ-19-2)积分得：

$$c_{碘1}-c_{碘2}=kc_{丙}^{x}c_{酸}^{y}(t_2-t_1) \qquad (\text{Ⅱ}-19-5)$$

将式(Ⅱ-19-4)代入上式，得：

$$k=\left(\frac{\lg A_2-\lg A_1}{t_2-t_1}\right)\cdot\frac{1}{ab}\cdot\frac{1}{c_{丙}^{x}c_{酸}^{y}} \qquad (\text{Ⅱ}-19-6)$$

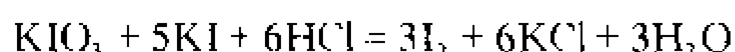
Ⅲ. 仪器 试剂

722 型光栅分光光度计	超级恒温水浴
容量瓶(25 mL)	移液管(5 mL，刻度)
碘量瓶(100 mL)	烧杯(50 mL)

丙酮溶液(2.00 mol·L⁻¹)：称量配制

盐酸溶液(2.00 mol·L⁻¹)：以浓盐酸配制，并经 $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$ 标定

碘溶液(0.02 mol·L^{-1})：具体方法为，准确称取分析纯 KIO_3 0.142 7 g，在 50 mL 烧杯中加少量水微热溶解，加入分析纯 KI 1.1 g 加热溶解，再加入 0.41 mol·L^{-1}的盐酸 10 mL 混合，倒入 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度，反应而得。



$$KIO_3 + 5KI + 6HCl = 3I_2 + 6KCl + 3H_2O$$

Ⅳ. 实验步骤

一、对光

在 3 cm 比色皿样品池里装 2/3 的蒸馏水。将波长调节盘调到 520 nm 处，合上盖板，调节拉杆位置以及 100 旋钮使透光率在 100 的位置上。打开盖板，用透光率调零旋钮调到 0.000 同时，将测量选择档调至吸光度(A)位置，合上盖板，用消光零调节使显示 0.000。打开盖板观察是否显示 1。待系统稳定，倒出蒸馏水。

二、测量

将超级恒温水浴温度调至 25.0 ℃、27.0 ℃ 或 35.0 ℃，将装有蒸馏水的洗瓶和装有 2.00 mol·L^{-1}丙酮溶液的磨口瓶置于恒温水浴中恒温。在 25 mL 容量瓶中分别移入一定体积的 2.00 mol·L^{-1}盐酸溶液和 0.02 mol·L^{-1}的碘溶液，再加入蒸馏水至约 20 mL，亦置于恒温水浴中恒温 10 min 以上。

待溶液都恒温后，在容量瓶中移入已恒温的一定体积的丙酮溶液，加入已恒温的蒸馏水，稀释至刻度。迅速混匀后，计时，并尽快倒入样品池中。读取 722 型分光光度计面板吸光度读数 A，以后每隔一定时间读数一次，保证在吸光度同到 0.100 时能均匀采得 6～10 点，切勿少于 5 点。

三、配制溶液

按前述各溶液浓度范围配制反应体系。为求得反应级数，每个系列不得少于 6 个不同浓度的溶液。第一个反应溶液，可移取盐酸和丙酮溶液各 2.50 mL，碘溶液 1.00 mL，稀释至 25 mL。随后其他反应溶液中各反应物浓度可自行选择决定。

四、量取样品池光径长度。

Ⅴ. 数据处理

一、分别将测得的各组反应液的吸光度 A 值对 t 作图，并求出斜率。以该斜率对该组分浓度作双对数图，从其斜率可求得反应对各物质的级数 x、y 和 z。

二、根据式(Ⅱ－19－6)计算反应速度常数 k。

三、文献值

1. 吸光系数 a 可采用 0.001 mol·L^{-1}的碘溶液自行测定。复旦大学化学系学生实验统计结果为 180 mol·L^{-1}·cm^{-1}。

2. $x=1, y=1, z=0$[1]。

3. 反应速率常数[2]

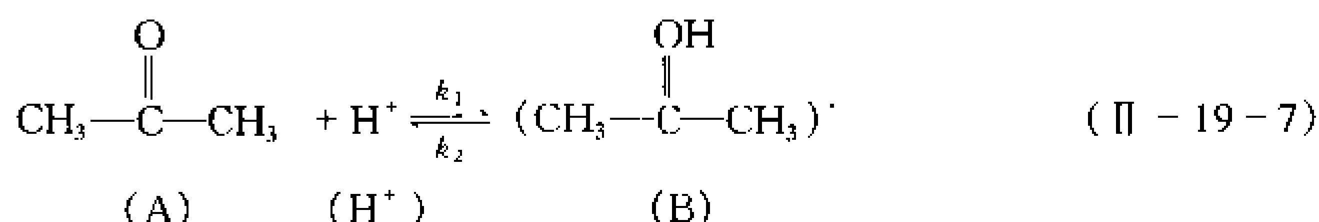
t/℃	0	25	27	35
$10^5 k$/(L·mol^{-1}·s^{-1})	0.115	2.86	3.60	8.80
$10^3 k$/(L·mol^{-1}·min^{-1})	0.69	1.72	2.16	5.28

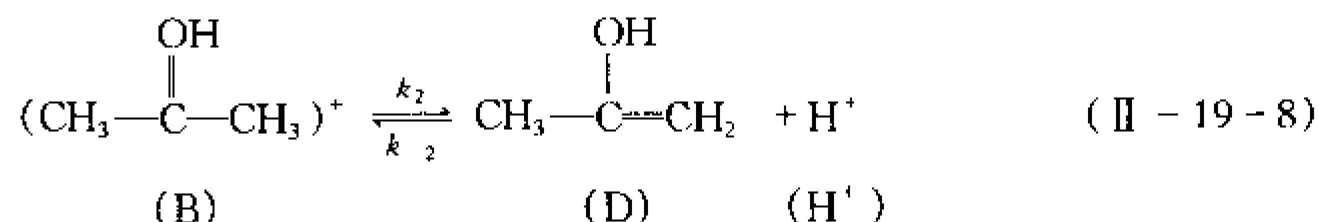
4．活化能 $E = 20.6\ \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = 86.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$[2]。

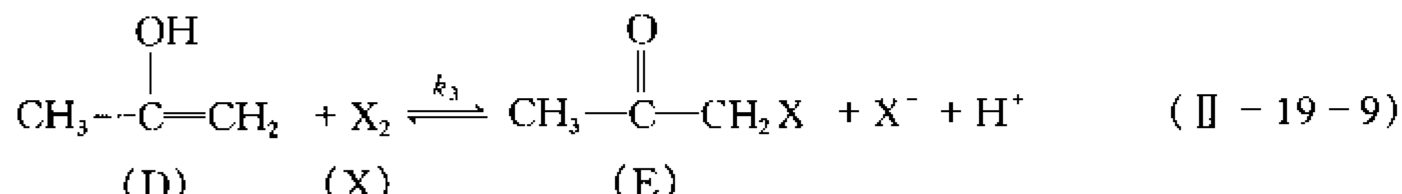
Ⅵ．评注启示

一、反应机理推测

根据实验测得反应级数及卤化反应速率与卤素几乎无关的事实，一般对丙酮卤化反应机理可作如下推测：







因为丙酮是很弱的碱，所以方程（Ⅱ－19－8）生成的中间体 B 很少，故有：

$$c_B = K_1 c_A c_{H^+} \qquad \left(K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}\right) \qquad (Ⅱ-19-10)$$

烯醇式 D 和产物 E 的反应速率方程是：

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 c_B - (k_{-2} c_{H^+} + k_3 c_X)\cdot c_D \qquad (Ⅱ-19-11)$$

$$\frac{dc_E}{dt} = k_3 c_D c_X \qquad (Ⅱ-19-12)$$

合并（Ⅱ－19－10）、（Ⅱ－19－11）、（Ⅱ－19－12）三式，并应用稳定态条件，令 $\frac{dc_D}{dt} = 0$，得到：

$$\frac{dc_E}{dt} = \frac{K_1 k_2 k_3 c_A c_{H^+} c_X}{k_{-2} c_{H^+} + k_3 c_X} \qquad (Ⅱ-19-13)$$

若烯醇式 D 与卤素的反应速率比烯醇式 D 与氢离子的反应速率大得多，即 $k_3 \gg k_{-2} c_{H^+}$，则（Ⅱ－19－13）式可取以下简单的形式：

$$\frac{dc_E}{dt} = K_1 k_2 c_A c_{H^+} \qquad (Ⅱ-19-14)$$

令 $k = K_1 k_2$，又 $dc_E = -dc_{碘}$，则得到 $z = 0$ 时的式（Ⅱ－19－2）。因此上述推理可能是可以成立的。

二、在一定条件下，特别是卤素浓度较高时，反应（Ⅱ－19－9）并不停留在一元卤化丙酮上，可能会形成多元取代，故应测定开始一段时间的反应速率。但当 $c_{碘}$ 偏大或 $c_{丙}$、$c_{酸}$ 偏小时，因不符合比尔定律或者浓度变化过小，将导致读数误差较大。

三、根据教学时数安排，可改变 $c_{\text{碘}}$ 证明 $z=0$，也可由 $A-t$ 的线性关系得出同样结论。在两个或更多温度下测定 k，还可粗略求算反应活化能 E。

Ⅶ. 提问思考

一、动力学实验中，正确计算时间是很重要的实验关键。本实验中，从反应物开始混合，到开始读数，中间有一段不很短的操作时间，这对实验结果有无影响？

二、将蒸馏水从样品池倒出后，样品架不一定能完全正确复位，如稍有变动，致使 I_0 变成 80 或 120，这对结果有何影响？

Ⅷ. 参考资料

1 Daniels F, Alberty R A, Williams J W, Cornwell C D, Bender P, Harriman J E. Experimental Physical Chemistry. 7th edn. New York: McGraw-Hill, Inc, 1975. 152

2 Thon N (Ed). Tables of Chemical Kinetics, Homogeneous Reactions. NBS Circular 510. U S Government Printing Office, 1951. 304

实验二十 流动法测定氧化锌的催化活性

Ⅰ. 目的要求

一、了解反应温度对催化活性的影响，熟悉动力学实验中流动法的特点；

二、掌握流动法测量催化剂活性的实验方法；

三、测量氧化锌催化剂对甲醇分解反应的催化活性。

Ⅱ. 基本原理

催化反应按反应物与催化剂是否处于同一聚集状态区分为均相催化和多相催化。本实验是研究固相氧化锌催化剂对气相甲醇的多相催化分解反应，这时在相界面上进行如下反应：



$$CH_3OH \xrightarrow{ZnO} CO + 2H_2$$

催化剂活性大小是指有催化剂存在时反应速率增加的程度。通常，由于非催化反应的速率可以忽略不计，故催化剂的活性仅取决于催化反应的速率。严格地讲，催化剂活性是指在某一确定条件下所进行的具体反应而言，离开了具体的反应条件，任何定量的催化剂活性比较都是毫无意义的。对于多相催化反应，由于反应是在固体催化剂表面上进行的，因此催化剂的比表面大小，往往又起着主要作用，通常用单位催化剂表面(或活性表面)上进行的反应速率常数来表示催化剂的活性大小，并称它为比活性。显然，催化剂的比活性与催化剂的表面积、孔结构等表面状态无关，只取决于催化剂的化学组成，因此，在科学研究中常常用比活性来评选催化剂。但实际上，工业催化剂常用单位质量或单位体积催化剂在流动法装置中对反应物的转化百分率来表示其活性。本实验氧化锌催化剂的活性，以通过反应体系甲醇的分解百分率或单位质量催化剂在实验特定条件下所分解的甲醇质量来表示。

甲醇分解反应由于反应物和产物可经冷凝而分离，因而只要测量流动气体经过催化剂、冷凝捕集器后的体积增量，便可求得催化剂活性大小。

测定催化剂活性的实验装置可大致分为流动法和静态法两类。流动法是使反应物不断稳定地流过反应器，在其中发生反应，离开反应器后即有产物混杂其间，然后设法分离和分析产物。反应物非连续加入反应器，产物亦不连续移去的所有实验方法，均称为静态法。流动法比静态法更多地应用于动力学实验，它有许多优点是静态法无法做到的。但是流动法本身也有不少麻烦之处，首先要产生和控制稳定的气流，气流速率既不能太大，也不能太小。因为太大反应进行不完全；太小则有气流扩散的影响，有时还会产生副反应。其次，要长时间控制整个反应系统各处的实验条件（如温度、压力、浓度等）不变，也颇为困难。而流动法实验数据的处理也较静态法麻烦。

催化剂的活性和反应温度关系极大。反应温度低，催化剂活性往往较小；反应温度过高，副反应增加，催化剂也易烧结而失去活性。催化剂较合适的反应温度，通常是通过实验来确定的。在本实验中，通过改变反应温度，求得不同温度时的催化剂活性，并以甲醇分解百分率对反应温度作图，以找到最佳催化剂活性的反应温度范围。在实际生产过程中，必须很好地控制催化剂在较适宜的反应温度范围内，以得到最佳的催化活性和延长催化剂的使用寿命。

Ⅲ．仪器　试剂

一、测量催化剂活性的流动法实验装置如图Ⅱ－20－1所示。

二、试剂

甲醇（分析纯）　$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$（化学纯）　活性氧化铝（10～20目）　氯化钠（工业纯）

Ⅳ．实验步骤

一、氧化锌催化剂的制备

取一定量的$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$溶解于适量水中，搅拌均匀，然后将活性氧化铝［与$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$质量配比为2.4:1］载体加入此溶液中浸渍一定时间。而后在红外烘箱中不断搅拌使水蒸发，再置入马弗炉内，在550 ℃焙烧2 h。便可得白色颗粒状催化剂，取出自然冷却备用。实验前必须将制得的催化剂在350 ℃的马弗炉内再活化1 h。

二、测量装置准备

1．按图Ⅱ－20－1检查装置各部件是否装妥；向饱和器内加入适量的甲醇；调节恒温水浴和反应器的温度至各自的规定值；并向杜瓦瓶内加冰盐冷剂；再通过减压阀将载气（氮气）缓缓送入系统，用转子流量计可调节和读出氮气流速，由湿式流量计观察氮气的累积流量。氮气通过饱和器时带出饱和的甲醇蒸气，送入反应管进行反应，未反应的甲醇基本上在捕集器中冷凝除去。

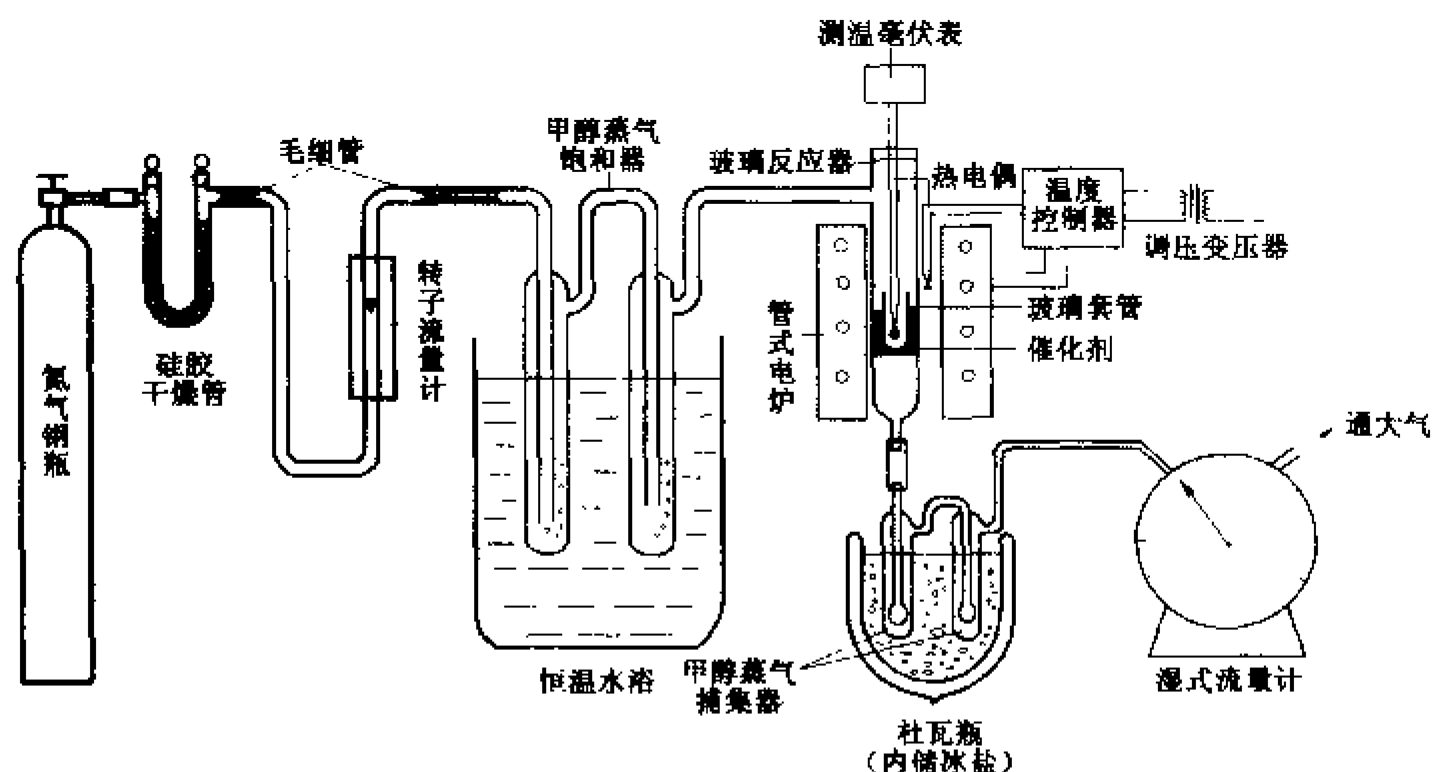
2．检查系统是否漏气。将湿式流量计与捕集器间的导管用夹子闭死，此时若转子流量计转子缓缓下降，直至读数为零，则表示为系统不漏气。否则，需分段检查，直到系统不漏气为止。

3．调节载气的流量使其稳定在90～100 $mL\cdot min^{-1}$之间的某一数值，准确读下此时转子流量计读数。在整个测量过程中，应保持该读数稳定不变，此为实验成败关键之一。

三、空白曲线测定

称取催化剂2.5 g。从系统上取下反应管，通过漏斗将催化剂沿管壁缓缓加入，用手指转动

反应管，使催化剂装匀，记录催化剂层的高度。然后将反应管装入电炉中，此时催化剂位置应刚好处于电炉的恒温区。炉温调节在 250 ℃左右。检查转子流量计读数，使之在规定值稳定不变。



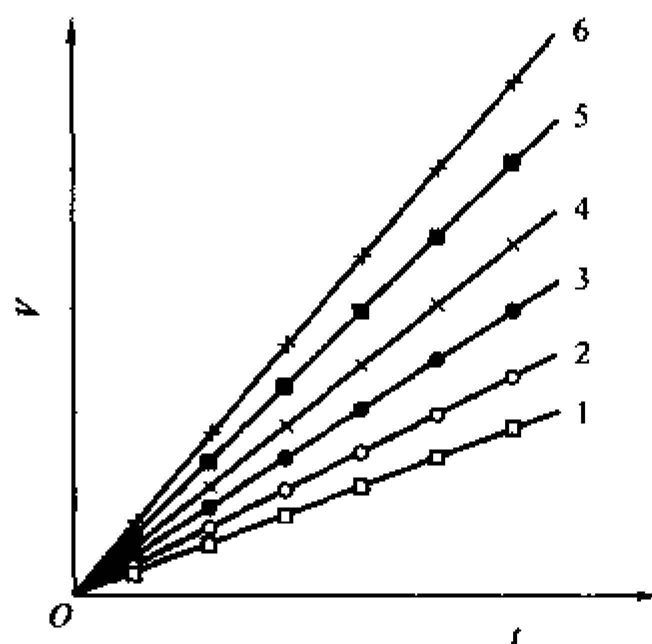
图Ⅱ-20-1 催化剂活性测量装置示意图

每 5 min 读数湿式流量计一次，共计 25～30 min。以流量读数 V_{N_2} 对时间 t 作图，得图Ⅱ-20-2中的直线 1。

四、测催化剂活性

同上法，调节载气流速稳定于规定值，调节炉温使催化剂温度为 350 ℃。然后每 5 min 读取一次湿式流量计读数，如线性较好，可只读 25～30 min。以 $V_{N_2+H_2+CO}$ 对时间 t 作图，得图Ⅱ-20-2中的相应直线 2。

接着改变催化剂温度，重复上述测量。催化剂反应温度取 350～550 ℃之间的 4～5 个温度。测量时反应温度通常由低温依次升至高温。[注意，最高温度控制在 550 ℃以下，最好为 540 ℃，因为所用的反应管为硬质玻璃管，550 ℃即达到其软化温度。]分别以 $V_{N_2+H_2+CO}$ 对时间 t 作图，得图Ⅱ-20-2 中的相应直线 3、4、…



图Ⅱ-20-2 流量对时间的曲线

Ⅴ. 数据处理

一、将 $V-t$ 直线延长至 60 min 时空白曲线相应的 V_{N_2} 以及加入催化剂后各温度曲线的 $V_{总}$（即 $V_{N_2+H_2+CO}$）。

二、求不同反应温度时的甲醇分解百分率

1. 60 min 内通入甲醇物质的量

$$n_{甲(入)}=\frac{p_{甲}}{p_{N_2}}\cdot n_{N_2}=\frac{p_{甲}}{p_{大}-p_{甲}}\cdot\frac{p_{大}\cdot V_{N_2}}{RT}$$

2. 60 min 内所分解的甲醇物质的量

$$n_{甲(分)} = \frac{p_{大}(V_{总} - V_{N_2})}{3RT}$$

3. 甲醇分解百分率

$$W = \frac{n_{甲(分)} \cdot M}{n_{甲(入)} \cdot M} \times 100\% = \frac{(p_{大} - p_{甲})(V_{总} - V_{N_2})}{3p_{甲} \cdot V_{N_2}} \times 100\%$$

以上各式中，$p_{甲}$为甲醇在恒温水浴温度时的饱和蒸气压力，$p_{大}$为大气压力，T 为室温，M 为甲醇的摩尔质量。

三、作 W 对反应温度的图，在图中求出催化剂较适宜的温度范围，以及此时的甲醇分解百分率。

四、计算所用催化剂中 ZnO 的质量，进而算出不同反应温度时单位质量 ZnO 催化剂在 1 h 内使甲醇分解的量。

Ⅵ. 评注启示

1. 甲醇分解是一个可逆反应，其正向反应是在常压下进行，但其逆向反应需在高压下进行。由于压力一般对催化剂活性影响不大，因此只要通过实验筛选得到对正向反应是优良的催化剂，该催化剂通常也是 CO 和 H_2 合成甲醇的优良催化剂。这就是选择甲醇分解反应的一个实际意义。

2. 甲醇分解制氢目前已经成为制取氢气的重要途径。它具有投资省、流程短、操作简便、氢气成本相对较低等特点。近年来，此项技术引起了许多国家的注意。如丹麦、日本等国家都成功地开发了甲醇制氢工艺过程及高效催化剂。中国石化总公司齐鲁石油化工公司研究院开发的 1 000 $m^3 \cdot h^{-1}$ 甲醇制氢装置已于 1995 年 11 月在山东博兴县建成，至今运行效果良好。

3. 在本实验条件下，只有甲醇分解为 CO 和 H_2 的反应，而且通过测量反应前后体积的增量，就可求得催化剂的活性。但是对众多的催化反应，其反应产物组分是很复杂的，不但有主反应，还有副反应，所以必须设法将产物分离、提纯。实验室研究这些反应时，通常运用色谱仪或质谱仪来鉴别和分析产物的各个组分。

4. 在本实验中，要求载气流量稳定在每分钟 90～100 mL 间的某一数值不变，另一方面，通常控制装有饱和器的恒温器温度为 40 ± 0.1 ℃，实际上是要维持进入反应器的甲醇流量恒定不变。然而，对于催化剂活性评选，不但要找到较适宜的反应温度范围，而且也需要知道较适宜的原料甲醇的空速范围。所谓空速，是指每小时单位体积催化剂所通过的原料甲醇的体积，单位为 h^{-1}。空速的大小是催化剂性能好坏的重要标志之一。

Ⅶ. 提问思考

一、实验要求通入的载气应带出 40 ℃时的甲醇饱和蒸气，试问如何验证实验设计的饱和器达到上述要求？

二、如果测定空白曲线时和测量催化剂活性时的载气流量有所不同，对实验结果有何影响？

三、如果不用载气通过饱和器将甲醇带入反应器的方法，而改用微量泵直接将甲醇引入反

应系统，由于该催化反应是气相甲醇通过氧化锌催化剂发生催化反应，试问反应系统的仪器设备应作何变动？

Ⅷ．参考资料

1 邓景发．催化作用原理导论．长春：吉林科学技术出版社，1984．39～68

2 李言浩，郝树仁，王志亮，程玉春，许军．新型催化剂上甲醇分解制氢过程的宏观动力学及反应行为．石油化工，1997，26(8)：529～534

实验二十一　弛豫法测定铬酸根－重铬酸根离子反应的速率常数

Ⅰ．目的要求

一、了解弛豫法测定反应速率常数的原理和方法；

二、用体系浓度突变的弛豫方法测定铬酸根离子和重铬酸根离子平衡反应的速率常数。

Ⅱ．基本原理

一、弛豫法

在研究一个化学反应的动力学问题时，常在一定温度条件下将反应物混合，再以检查器跟踪反应物或产物随时间变化的情况，借以探讨有关的反应机理并求得其动力学数据。由于受到混合时间和检测器响应速率的限制，常规的方法只能适用于半衰期较长的反应。近年来，实验技术的进步已使速率较快的一些反应也能得以研究。然而，对于半衰期只有秒、毫秒、微秒以至更短的快速反应则必须另辟其他途径。弛豫法就是应用较多的一种较新的技术。

设有一平衡反应体系



$$A+B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} D$$

在其他实验条件不变的情况下，加入少量浓度相差较大的某一组分，并迅速混合，则整个体系的平衡受到扰动，体系将移向新的平衡。这一过程称之为弛豫过程。在此过程中，各组分的浓度随时间变化关系可用图Ⅱ－21－1示意说明。若扰动组分由浓突然变稀，则图Ⅱ－21－1(a)作上下180°翻转。同样，其他组分浓度可能是由大变小，也只需将图Ⅱ－21－1(b)上下翻转180°。

图中 c_i^0 表示体系原来平衡状态时某组分的浓度，c_i^0 表示扰动瞬间某组分的浓度，c_i^t 和 $\bar{c}_i$ 分别为弛豫过程某一时刻 t 和达到新平衡后某组分的浓度。

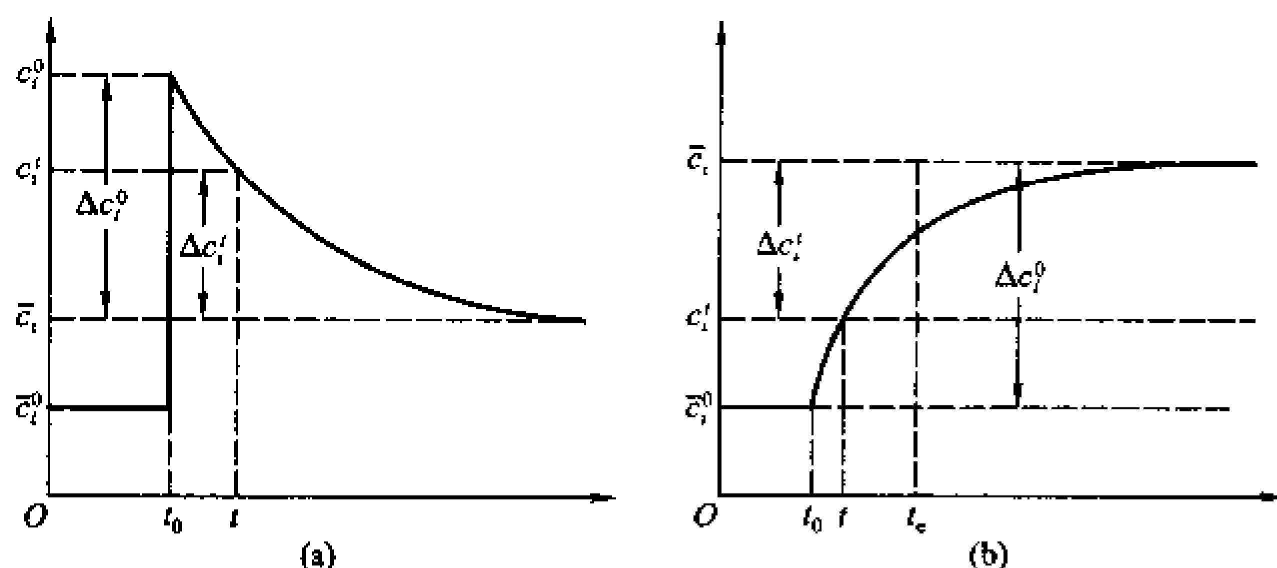
在某一时刻 t，各组分的浓度可表示为：

$$c_i^t = \bar{c}_i + \Delta c_i^t \qquad (\text{Ⅱ}-21-1)$$

根据反应方程又有

$$-\Delta c_A = -\Delta c_B = \Delta c_D = \Delta c \qquad (\text{Ⅱ}-21-2)$$

反应速率方程则为：



图Ⅱ－21－1　浓度突变弛豫过程体系某组分浓度与时间的关系

(a) 扰动组分；　(b) 其他组分

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{D}}}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}(\bar{c}_{\mathrm{D}}+\Delta c_{\mathrm{D}}^{t})}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}\Delta c}{\mathrm{d}t}=k_{\mathrm{f}}(\bar{c}_{\mathrm{A}}-\Delta c)(\bar{c}_{\mathrm{B}}-\Delta c)-k_{\mathrm{r}}(\bar{c}_{\mathrm{D}}+\Delta c)\tag{Ⅱ－21－3}$$

体系平衡时，$k_{\mathrm{f}}\bar{c}_{\mathrm{A}}\bar{c}_{\mathrm{B}}=k_{\mathrm{r}}\bar{c}_{\mathrm{D}}$，在有限的扰动范围内，$\Delta c$ 足够小，故$(\Delta c)^2$可忽略，得：

$$\frac{-\mathrm{d}(\Delta c)}{\Delta c}=[k_{\mathrm{f}}(\bar{c}_{\mathrm{A}}+\bar{c}_{\mathrm{B}})+k_{\mathrm{r}}]\mathrm{d}t\tag{Ⅱ－21－4}$$

这是一个类一级反应的动力学方程，对其作定积分，则

$$\int_{\Delta c_i^0}^{\Delta c_i^t}\frac{\mathrm{d}(\Delta c)}{\Delta c}=-[k_{\mathrm{f}}(\bar{c}_{\mathrm{A}}+\bar{c}_{\mathrm{B}})+k_{\mathrm{r}}]\int_0^t\mathrm{d}t$$

$$-\ln\frac{\Delta c_i^t}{\Delta c_i^0}=[k_{\mathrm{f}}(\bar{c}_{\mathrm{A}}+\bar{c}_{\mathrm{B}})+k_{\mathrm{r}}](t-t_0)$$

将$\dfrac{\Delta c_i^t}{\Delta c_i^0}=\mathrm{e}^{-1}$所需的时间$(t_{\mathrm{e}}-t_0)$定义为弛豫时间 τ，其物理意义就是体系某物质浓度与新的平衡浓度之偏差值 Δc^t减小到 Δc^0的 e^{-1}所需的时间，所以前述反应体系的 τ 与速率常数存在下述关系：

$$\tau^{-1}=(t_{\mathrm{e}}-t_0)^{-1}=k_{\mathrm{f}}(\bar{c}_{\mathrm{A}}+\bar{c}_{\mathrm{B}})+k_{\mathrm{r}}\tag{Ⅱ－21－5}$$

至此可得到一个在弛豫过程中具有普遍意义的微分方程：

$$\left|\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}\right|=-\frac{\mathrm{d}(\Delta c)}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\tau}\Delta c\tag{Ⅱ－21－6}$$

即体系某一组分的反应速率与它相对于新的平衡浓度的偏差 Δc 成正比。

弛豫时间 τ 不仅依赖于反应机理及某一反应的速率常数 k，还依赖于有关的平衡常数 K 和反应物种平衡浓度$\bar{c}$。

对于前述的平衡体系，只要测定一系列 τ^{-1}及相应的 $\bar{c}_{\mathrm{A}}$，$\bar{c}_{\mathrm{B}}$，由(Ⅱ－21－5)式即可得 k_{f}，k_{r}的值。

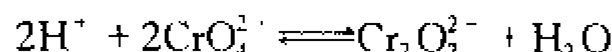
实际上用于对体系进行扰动的手段很多，例如整个体系的浓度、温度、压力、pH、强电场等因素的突然改变都能引起一个弛豫效应。

弛豫动力学以体系建立新的平衡状态作为讨论的基础，其最大优点在于可以简化速率方程，它能用线性关系来表示而与反应的级数无关。

本实验选择一个反应速率不算太快的体系作为实例，以便对弛豫方法有个基本了解，所采用的扰动方式为体系浓度的突变。

二、铬酸根－重铬酸根离子体系

对于铬酸盐－重铬酸盐在水中的平衡反应：

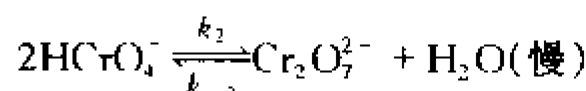


$$2H^+ + 2CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

其反应机理是：



$$H^+ + CrO_4^{2-} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HCrO_4^- \text{（快）}$$



$$2HCrO_4^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Cr_2O_7^{2-} + H_2O\text{（慢）}$$

反应体系达到平衡时

$$K_1 = \frac{c(HCrO_4^-)}{c(H^+)\cdot c(CrO_4^{2-})} \tag{Ⅱ－21－7}$$

$$K_2 = \frac{c(Cr_2O_7^{2-})}{c^2(HCrO_4^-)} \tag{Ⅱ－21－8}$$

由于 k_1 和 k_{-1} 远大于 k_2 和 k_{-2}，故在任何时刻（Ⅱ－21－7）式都成立。

对体系提供一个微扰时，则有

$$\Delta c(HCrO_4^-) = K_1[c(H^+)\cdot\Delta c(CrO_4^{2-}) + c(CrO_4^{2-})\cdot\Delta c(H^+)] \tag{Ⅱ－21－9}$$

由反应可知：

$$\Delta c(H^+) = \Delta c(CrO_4^{2-}) \tag{Ⅱ－21－10}$$

故

$$\Delta c(HCrO_4^-) = K_1[c(H^+) + c(CrO_4^{2-})]\cdot\Delta c(CrO_4^{2-})$$

$$\Delta c(CrO_4^{2-}) = \frac{\Delta c(HCrO_4^-)}{K_1[c(H^+) + c(CrO_4^{2-})]} \tag{Ⅱ－21－11}$$

令 $c(Cr)$ 表示以各种形态存在的铬（Ⅵ）离子浓度之总和，并选择实验条件 pH 为 6.0～7.3，$c(Cr)$ 约为 $10^{-2}mol\cdot L^{-1}$，温度 25℃，则

$$c(Cr) = c(HCrO_4^-) + 2c(Cr_2O_7^{2-}) + c(CrO_4^{2-}) \tag{Ⅱ－21－12}$$

因　　$\Delta c(Cr) = 0$

故　　$$\Delta c(HCrO_4^-) = -2\Delta c(Cr_2O_7^{2-}) - \Delta c(CrO_4^{2-}) \tag{Ⅱ－21－13}$$

由式（Ⅱ－21－11）和（Ⅱ－21－13）可得：

$$\Delta c(HCrO_4^-) = \frac{-2K_1[c(H^+) + c(CrO_4^{2-})]}{1 + K_1[c(H^+) + c(CrO_4^{2-})]}\cdot\Delta c(Cr_2O_7^{2-}) \tag{Ⅱ－21－14}$$

另一方面

$$\frac{dc(Cr_2O_7^{2-})}{dt} = k_2c^2(HCrO_4^-) - k_{-2}c(Cr_2O_7^{2-})\cdot c(H_2O) \tag{Ⅱ－21－15}$$

如果忽略浓度变量 Δc 的二次项，则

$$\frac{d\Delta c(Cr_2O_7^{2-})}{dt} = 2k_2c(HCrO_4^-)\cdot\Delta c(HCrO_4^-) - k_{-2}[c(Cr_2O_7^{2-})\cdot\Delta c(H_2O) + c(H_2O)\cdot\Delta c(Cr_2O_7^{2-})] \tag{Ⅱ－21－16}$$

将式（Ⅱ－21－14）代入上式得：

$$\frac{\mathrm{d}\Delta c(Cr_2O_7^{2-})}{\mathrm{d}t} = \{2k_2 \cdot c(HCrO_4^-) \cdot R - k_{-2}[c(Cr_2O_7^{2-}) + c(H_2O)]\} \cdot \Delta c(Cr_2O_7^{2-})$$

(Ⅱ-21-17)

其中
$$R = \frac{-2K_1[c(H^+) + c(CrO_4^{2-})]}{1 + K_1[c(H^+) + c(CrO_4^{2-})]}$$

在选定的实验条件下，$c(H_2O) \gg c(Cr_2O_7^{2-})$，

$$K_1[c(H^+) + c(CrO_4^{2-})] \gg 1$$

则

$$-\frac{\mathrm{d}\Delta c(Cr_2O_7^{2-})}{\mathrm{d}t} = \{4k_2 \cdot c(HCrO_4^-) + k_{-2}c(H_2O)\} \cdot \Delta c(Cr_2O_7^{2-}) \quad (Ⅱ-21-18)$$

经定积分得：

$$\tau^{-1} = 4k_2 \cdot c(HCrO_4^-) + k_{-2}c(H_2O) \quad (Ⅱ-21-19)$$

以 τ^{-1} 对 $c(HCrO_4^-)$ 作图，便可求得 k_2 及 k_{-2} 的值。

Ⅲ. 仪器　试剂

精密酸度计($\Delta pH = 0.001$)　　超级恒温水浴
电磁搅拌器　　秒表
容量瓶(50 mL, 250 mL)　　移液管(10 mL, 25 mL, 50 mL)
碱式滴定管　　注射器(长针头 0.25 mL, 1 mL, 2 mL)
带有恒温夹套的玻璃容器(内径 40 mm, 高 110 mm)
KNO_3溶液(0.060 $mol \cdot L^{-1}$，离子强度调节剂)
$K_2Cr_2O_7$溶液(0.050 0 $mol \cdot L^{-1}$，并含 0.060 $mol \cdot L^{-1}$的 KNO_3)
KOH 溶液(2.0 $mol \cdot L^{-1}$)　　HNO_3溶液(0.5 mol/L)
pH = 4.008 的邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液(25 ℃)
pH = 6.865 的混合磷酸盐(25 ℃)

Ⅳ. 实验步骤

一、pH 计的标定

用一点法或二点法标定 pH 计，可参阅仪器五。

二、扰动液的配制

准确移取一定体积的 $K_2Cr_2O_7$溶液于 50 mL 容量瓶中，用 KNO_3溶液稀释至刻度，摇匀，分别得到浓度为 5×10^{-2} $mol \cdot L^{-1}$、2.5×10^{-2} $mol \cdot L^{-1}$和 1×10^{-2} $mol \cdot L^{-1}$的三个溶液 A_1，A_2和 A_3。

三、被扰动液的配制

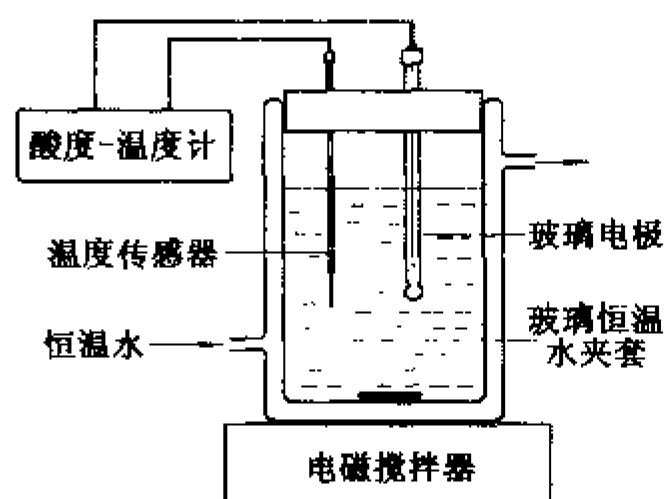
根据配制要求，分别移取一定体积的 5.00×10^{-2} $mol \cdot L^{-1}$的 $K_2Cr_2O_7$溶液于三个容量瓶中。用滴定管加入适量的 2.0 $mol \cdot L^{-1}$ KOH 溶液，再用离子强度调节剂 KNO_3溶液稀释至刻度，摇匀。可得被扰动溶液 B_1、B_2、B_3，其 pH 约在 6.0 至 7.3 之间，所含 $K_2Cr_2O_7$浓度分别为 2.5×

10^{-3} mol·L^{-1}、1×10^{-2} mol·L^{-1}和 5×10^{-2} mol·L^{-1}左右。

四、测量

仪器装置如图Ⅱ－21－2所示。

开启恒温水浴，准确移取 50 mL 被扰动液 B 于玻璃容器中，开启搅拌器，插入 pH 电极和温度传感器，测定 pH，并用 2 mol/L KOH 溶液和 0.5 mol·L^{-1} HNO_3溶液进一步调节体系的 pH，使之处于 6.0 至 7.3 之间的某一合适的数值，待体系温度恒定在(25.0±0.1)℃时，精确记录 pH。用注射器吸取适量扰动液 A，迅速注入被扰动体系 B 中，并精确记录 pH 随时间 t 的变化关系，可在 pH 每变化 0.002 单位时，读取时间 t。过程需时近百秒，最后等体系到达新的平衡(pH 恒定时间 2 min 以上)，准确读取其 pH。至少测定 6 组不同配比溶液的实验数据。



图Ⅱ－21－2　弛豫过程 pH 测量装置示意图

注意：为了满足前述近似，必须控制扰动液 A 的加入量，使体系扰动前后 Cr(Ⅵ)离子总浓度改变量小于 5%。

Ⅴ．数据处理

一、τ^{-1}的求取

对式(Ⅱ－21－18)不定积分可得：

$$-\ln \Delta c(Cr_2O_7^{2-}) = t/\tau + 常数\ a \qquad (Ⅱ-21-20)$$

由式(Ⅱ－21－10)和(Ⅱ－21－13)可得：

$$\Delta c(Cr_2O_7^{2-}) = -\frac{1}{2}[\Delta c(HCrO_4^-) + \Delta c(H^+)]$$

将(Ⅱ－21－9)代入上式得：

$$\Delta c(Cr_2O_7^{2-}) = -\frac{1}{2}\{K_1[c(H^+) + c(CrO_4^{2-})] + 1\}\cdot\Delta c(H^+)$$

由实验条件可知：$c(H^+)\approx10^{-6}\sim10^{-7}$ mol·L^{-1}，$c(CrO_4^{2-})\approx10^{-2}\sim10^{-3}$ mol·L^{-1}，$\Delta c(H^+)\approx10^{-8}$ mol·L^{-1}。所以，$K_1[c(H^+)+c(CrO_4^{2-})]\approx K_1c(CrO_4^{2-})\gg1$，且可视其为常数，则

$$-\ln \Delta c(Cr_2O_7^{2-}) = -\ln \Delta c(H^+) + 常数\ b = t/\tau + 常数\ c \qquad (Ⅱ-21-21)$$

以 $-\ln \Delta c(H^+)$对时间 t 作图，其斜率即为 τ^{-1}。

二、求算各次实验的 $\bar{c}(HCrO_4^-)$的值

其求算公式如下：

$$c(HCrO_4^-) = \frac{1}{4K_2}\left\{-\left(1+\frac{1}{K_1\cdot c(H^+)}\right)+\sqrt{\left(1+\frac{1}{K_1\cdot c(H^+)}\right)^2+8\cdot K_2\cdot c(Cr(Ⅵ))}\right\} \qquad (Ⅱ-21-22)$$

三、以 τ^{-1}对 $\bar{c}(HCrO_4^-)$作图，由式(Ⅱ－21－19)求得 k_2和 k_{-2}。

四、文献值

1. 平衡常数 $K_1(25\ ℃) = 1.3\times10^6\ L\cdot mol^{-1}$[8]；$K_2(25\ ℃) = 50\ L\cdot mol^{-1}$[3]。

2. 铬酸氢根－重铬酸根离子反应的速率常数：

$k_2(23\ ℃)/L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$	1.4±0.5	1.15
$10^4 k_{-2}(23\ ℃)L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$	5.3±1.0	3.83
参考资料	[3]	[8]

Ⅵ. 评注启示

一、被扰动液 B 的初始 pH 控制。体系中 $HCrO_4^-$ 的浓度与溶液 pH 密切相关。为得到较为适宜的 pH，可预先按其配制方法移取一定量的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液，用 KNO_3 溶液稀释至 240 mL。然后用滴定管滴定一定体积的 KOH 溶液并测定其 pH。以 pH 对 V_{KOH} 作工作曲线图，为实验中调节 pH 提供参考。

二、式(Ⅱ－21－22)中需预先得知体系中 Cr(Ⅵ)的总浓度，如以注射器所吸取的扰动液体积进行计算，误差较大。可以在弛豫反应结束并精确测定 pH 后，对反应体系的 Cr(Ⅵ)总量以碘量法进行精确测定。

三、弛豫法可用于快速反应的研究，其适用的半衰期的范围通常从 10^0 s 至 10^{-10} s，本实验所测定的体系尽管不算很快，但涉及的原理和数据处理的方法具有普遍适用的意义。就改变体系平衡的手段而言，温度突变是目前使用最广的一种技术：借助于高压电源使容器充电，触发后产生的焦耳热可使溶液在几微秒内上升 5 ℃左右。

四、研究快速反应的另一重要技术是停止流动法：流动着的反应物溶液在几微秒内完全混合，在流动突然停止后以计算机跟踪采样，绘出浓度对时间的曲线，据此同样可以对反应进行研究。

五、在不同温度下进行测定，可以进一步求算反应的热焓和活化能。

六、用分光光度计同样可以监测这一体系的弛豫过程。为跟踪氢离子的浓度以监测反应的平衡进程，在溶液中须加入酸碱指示剂，这样，待测体系就有另一个平衡：



$$H_3^+O + In^- \xrightleftharpoons{K_{HIn}} HIn + H_2O$$

但同样可得到 $\tau^{-1} = 4k_2\cdot c(HCrO_4^-) + k_{-2}\cdot c(H_2O)$。具体推导可参阅有关文献[3,5]。酸碱指示剂的变色范围最好在 pH 为 6.0～7.3 之间。若选用溴百里酚蓝作为指示剂，可在 620 nm 的波长跟踪扰动后溶液中指示剂透光率 T 随时间变化的情况，以及达到新的平衡后的透光率 $\bar{T}$，以 $-\ln(\lg \bar{T}/T)$ 对时间 t 作图，从直线斜率求得 τ^{-1} 值。

此方法最好采用具有恒温装置，并且能够自动跟踪透光率变化的分光光度计进行实验。

Ⅶ. 提问思考

一、推导(Ⅱ－21－22)式，在计算 $c(HCrO_4^-)$时，为什么用反应达到新的平衡后的 pH？

二、试计算本实验各反应体系处于新的平衡状态下的离子强度值。从有关文献[6,7]讨论离子强度对反应速率常数的影响。

三、为什么体系的 pH 选择在 6.0～7.3 之间？

Ⅶ. 参考资料

1 傅献彩，沈文霞，姚天扬编. 物理化学 下册. 第四版. 北京：高等教育出版社，1990. 832

2 印永嘉，李大珍编. 物理化学简明教程 下册. 北京：人民教育出版社，1980. 236

3 Swinehart J H. Relaxation Kinetics. *J Chem Educ*，1967(44)：524

4 Bernasconi C F. Relaxation Kinetics. New York：Academic Press，1976. 178

5 俞鼎琼，李君丽，沈培康，林吟祁. 见：理科化学教材编审委员会物理化学编审组编. 物理化学教学文集. 北京：高等教育出版社，1986. 189

6 袁誉洪，陈栋华，江拍堤，张蕾英. 弛豫法测定铬酸根－重铬酸根离子反应速率常数实验的数据处理. 中南民族学院学报. 1999(4)：5

7 Howlett K E，Sarsfield S. Kinetics and Mechanisms of Redox Reactions in Aqueous. *J Chem Soc*. 1968（A）：683

8 Hala J，Navratil O，Nechuta V. *J Inorg Nucl Chem*，1966(28)：553

实验二十二 核磁共振法测定丙酮酸水合反应的速率常数

Ⅰ. 目的要求

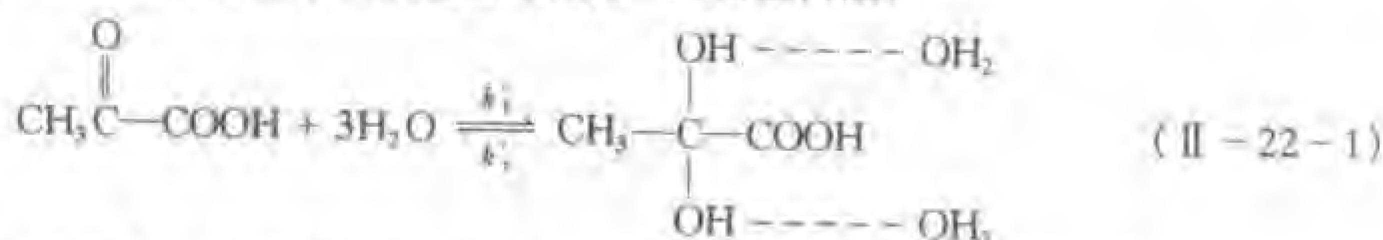
一、了解核磁共振仪的基本原理、构造及其操作；

二、利用核磁共振仪测定丙酮酸水合反应的速率常数和平衡常数。

Ⅱ. 基本原理

一、丙酮酸的水合反应

在酸性水溶液中，丙酮酸可发生水合反应生成 2，2－二羟基丙酸：



（Ⅱ－22－1）

实验证明，该反应是一个酸催化的可逆反应，正、逆两方向的反应速率可分别表示为：

$$\nu_f = k'_f c_{酮} = k_f c_{酮} c_{H^+} \qquad (Ⅱ-22-2a)$$

$$\nu_r = k'_r c_{醇} = k_r c_{醇} c_{H^+} \qquad (Ⅱ-22-2b)$$

式中 k' 为表观速率常数，k 为反应速率常数，$c_{酮}$、$c_{醇}$ 分别表示丙酮酸和二羟基丙酸的浓度，c_{H^+} 为氢离子浓度。$k_f c_{H^+}$ 和 $k_r c_{H^+}$ 都具有时间倒数的量纲，可分别用 $1/\tau_f$ 和 $1/\tau_r$ 表示。

该反应的平衡常数为：

$$K = \frac{c_{醇}}{c_{酮}} = \frac{k_f}{k_r} \qquad (Ⅱ-22-3)$$

二、核磁共振法测量原理

纯丙酮酸共振谱中有 $\delta=2.60$ ppm 的—CH_3 质子峰和 $\delta=8.55$ ppm 的—OH 峰。发生水合反应后则有 $\delta=2.60$ ppm 的丙酮酸—CH_3 质子峰，$\delta=1.75$ ppm 的 2,2－二羟基丙酸—CH_3 质子峰以及 $\delta=5.48$ ppm 的羟基、羧基和水构成的混合质子峰(参见图Ⅱ－22－1)。



图Ⅱ－22－1　两种化合物的甲基质子峰及其积分线

氢离子浓度不同的溶液，上述两种—CH_3 质子峰的峰宽随着溶液氢离子浓度的增大而加宽，但峰面积会减小。这是因为快速反应时核磁共振能级是一个不确定值，可用下列测不准关系表示。

$$\Delta(\Delta E)\cdot\Delta t=\Delta(\Delta E)\cdot\tau\simeq\hbar \qquad (Ⅱ-22-4)$$

测不准量 $\Delta(\Delta E)$ 随着 τ 的减小而增大，因此在较宽的外磁场强度范围内都可能发生能级跃迁，从而使吸收峰加宽。另一方面，反应越快则能级跃迁几率可能越小，峰面积随之减小。

由核磁共振的表观能量 $\Delta E=h\nu$ 可推出：

$$\Delta(\Delta E)=h\Delta\nu=h\left(\frac{\Delta W}{2\pi}\right)=\hbar\Delta W \qquad (Ⅱ-22-5)$$

式中 h 为普朗克常数，ν 为发生共振吸收的外磁场强度 B_0 折算的频率，ΔW 为半峰宽($\Delta W=2\pi\Delta\nu$)。

比较(Ⅱ－22－4)和(Ⅱ－22－5)式，可以得知 ΔW 与 τ 成反比。由于核磁共振存在着弛豫现象，即使不存在任何化学反应吸收峰也有其固有的峰宽 $1/T$，经过修正，则有：

$$\frac{\Delta W}{2}=\frac{1}{T}+\frac{1}{\tau} \qquad (Ⅱ-22-6)$$

该体系的正、逆方向反应分别为

$$\frac{\Delta W_f}{2}=\frac{1}{T_f}+k_f c_{H^+} \qquad (Ⅱ-22-7a)$$

$$\frac{\Delta W_r}{2}=\frac{1}{T_r}+k_r c_{H^+} \qquad (Ⅱ-22-7b)$$

由于$\frac{\Delta W_f}{2}=\pi\Delta\nu_f$，$\frac{\Delta W_r}{2}=\pi\Delta\nu_r$，而 $\Delta\nu_f$ 和 $\Delta\nu_r$ 可由图谱上两化合物的甲基质子峰的半峰宽直接读出，如以$\frac{\Delta W_f}{2}$和$\frac{\Delta W_r}{2}$分别对 c_{H^+} 作图，从图中则可分别求出$\frac{1}{T_f}$、$\frac{1}{T_r}$、k_f、k_r，进而可求出 τ_f 和 τ_r；也可由关系式 $k'_f=\frac{1}{\tau_f}$ 和 $k'_r=\frac{1}{\tau_r}$，再分别得到 k'_f 和 k'_r。

另一方面，将谱图上 2,2－二羟基丙酸和丙酮酸分别所形成的两个—CH_3 质子峰加以积分，所得面积 S 分别与体系中这两个化合物的浓度成正比。因此，反应平衡常数则为：

$$K=\frac{c_{醇}}{c_{酮}}=\frac{S_{醇}}{S_{酮}} \qquad (Ⅱ-22\cdot8)$$

Ⅲ. 仪器 试剂

R－1500A 傅立叶核磁共振仪或其他类似仪器

容量瓶(10 mL)　　四甲基硅烷(TMS)

丙酮酸(分析纯)　　盐酸(分析纯)

Ⅳ. 实验步骤

一、丙酮酸溶液的配制

在 6 个 10 mL 容量瓶中分别配制一系列溶液，丙酮酸浓度为 4.20 $mol\cdot L^{-1}$；盐酸浓度分别为 0,0.25,0.50,0.75,1.00,1.25 $mol\cdot L^{-1}$。溶液保存于 5 ℃冷藏箱中备用。

二、调节核磁共振仪工作状态，调好零点和分辨率，有关操作参见仪器十四。

三、测定丙酮酸的核磁共振(NMR)谱图。

1. 设定测量条件

谱宽:	10 ppm	数据点:	8 K	脉冲间隔:	6 s
90°脉宽:	20 μs	采样次数:	4 次		

2. 分别对不同浓度的样品进行采样、谱图处理，并得到一系列 NMR 谱图。

Ⅴ. 数据处理

一、分别从 NMR 谱图中测得 $\delta=2.66$ pmm 和 $\delta=1.75$ pmm 的—CH_3 质子峰半峰宽的 $\Delta\nu$，算出 $\Delta W/2$。

二、以两种甲基质子峰的半峰宽分别对溶液的氢离子浓度作图。根据式(Ⅱ－22－7)，由直线斜率和截距分别求得 k_f、k_r、T_f 和 T_r。

三、计算不同浓度下的 τ_f 和 τ_r 及 k'_f 和 k'_r。

四、通过谱图上两个—CH_3 质子峰的面积积分强度，按式(Ⅱ－22－8)求算平衡常数，并与由 k'_f/k'_r 所对应的数值进行比较。

五、文献值

t/℃	k_f/$L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$	k_r/$L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$	K
24[1,4]	5.61	8.71	0.64
36[7]	7.80	12.8	0.61
37.5[1]	8.31		

Ⅵ. 提问思考

本实验所配溶液中若丙酮酸浓度不相同是否对实验有影响？为什么？

Ⅶ. 参考文献

1 Gold V, Socrates G, Crampton M R. The Hydration of Pyruvic Acid. J Chem Soc. 1964:5888

2 吉林大学化学系催化作用基础编写组.催化作用基础.北京:科学出版社,1980:245

3 Socrates G. Kinetics Study by NMR J Chem Educ. 1967(44):575

4 Griffiths V S, Socrates G. NMR Study the Hydration of Pyruvic Acid. Trans Faraday Soc. 1967(63):673

5 Gutowsky H S, Holm C H. Rate Processes and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. J Chem Phys. 1956(25):1228

6 Gutowsky H S, Saika A. Dissociation, Chemical Exchange, and the Proton Magnetic Resonance in some Aqueous Electrolytes. J Chem Phys. 1953(21):1688

7 冯安春,谢明.核磁共振法测量丙酮酸水合反应速率常数.化学通报.1986(10):40

实验二十三　计算机模拟基元反应

Ⅰ. 目的要求

一、了解分子反应动态学的主要内容和基本研究方法;

二、掌握准经典轨迹法的基本思想及其结果所代表的物理涵义;

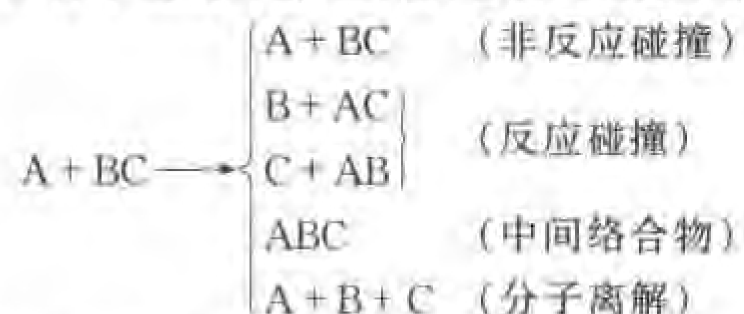
三、了解宏观反应和微观基元反应之间的统计联系。

Ⅱ. 基本原理

分子反应动态学(molecular dynamics)不同于传统的宏观反应动力学(kinetics)。后者以解剖复杂反应的机理及获得诸如反应速率和活化能等动力学数据为目的。而分子反应动态学则是在分子和原子的水平上观察和研究化学反应的最基本过程——分子单次碰撞的细节,从中揭示化学反应的最基本规律,并进而设法获取最有效地控制化学反应的途径。

分子反应动态学的研究方法包括理论和实验两大部分。实验研究的主要手段是交叉分子束技术和各种超快技术,理论研究则包括从量子到经典的各种散射理论。这里介绍的准经典轨迹法(quasiclassical trajectory method)就是一种以经典散射理论为基础发展起来的分子反应动态学理论方法。

设想一个由 A 原子和 BC 分子组成的基元反应,它们的碰撞可能产生下列结果:



在反应过程中,A 和 BC 的运动细节应该用量子力学来描述。但是,尽管人们已经尽了很大的努力,并在一些最简单的三原子体系(如 $H + H_2$)和四原子体系中完成了足以和实验精度相比拟的精确量子化学计算,但是对绝大部分具有实际意义的化学反应体系而言,严格精确的量子化

学计算依然是一件非常困难的事情。直到今天,即便是对最简单的只是由极少数几个原子组成的反应体系,要获得足够精度的结果,其计算量也是非常巨大的。所以,理论化学家们发展了各种经典和半经典的近似理论,希望借此能够获得关于分子碰撞过程的最基本信息。

准经典轨迹法是卡普鲁斯(Karplus)等在 20 世纪 60 年代提出的。它的基本思想是,将参加反应的原子视作符合经典力学的质点,采用经典力学的哈密顿方程,计算在碰撞过程中不同时间体系中各原子的坐标和动量。从各原子的彼此距离(坐标)判断原子之间是否发生了重新组合(即是否发生了反应)。从各原子的动量,可以获得碰撞前后反应体系能量分布情况。这相当于是用计算机在模拟分子碰撞过程,所以准经典轨迹法又被称为计算机模拟化学反应。在通常条件下,分子在各个能级之间按照统计热力学的规律分布。对准经典轨迹法模拟特定条件下的单次碰撞结果进行统计平均,可以获得能够和宏观实验相比较的理论动力学数据。但是,在另一方面,由于准经典轨迹法的理论基础是经典力学的哈密顿方程,所以其计算结果中不可避免地会失去相当部分的量子现象,使得其结果只具有定性或半定量的可靠程度。尽管如此,在严格的量子散射理论难以处理的许多复杂体系中,准经典轨迹法仍然不失为是一种有效而实用的方法,能够为人们提供许多重要的分子反应信息。

一、哈密顿方程

一个反应体系有 N 个原子,按照经典力学的原理,这些原子的运动情况可以用坐标 $q_i(i=1,2,3,\cdots,3N)$和动量 $p_i(i=1,2,3,\cdots,3N)$来描述。它们随时间的变化满足下列方程:

$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t}=-\frac{\partial H(p_1,p_2,\cdots,p_{3N},q_1,q_2,\cdots,q_{3N})}{\partial q_i} \qquad (\text{Ⅱ}-23-1)$$

$$\frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial H(p_1,p_2,\cdots,p_{3N},q_1,q_2,\cdots,q_{3N})}{\partial p_i} \qquad (\text{Ⅱ}-23-2)$$

这组微分方程就是经典力学的哈密顿方程。上述方程中的 H 是体系的哈密顿量,也就是体系的总能量,它由动能 T 和势能 V 两部分组成:

$$H(p_1,p_2,\cdots,p_{3N},q_1,q_2,\cdots,q_{3N})=T(p_1,p_2,\cdots,p_{3N})+V(q_1,q_2,\cdots,q_{3N}) \qquad (\text{Ⅱ}-23-3)$$

为了简单起见,考虑一个最简单的 A + BC 三原子反应体系作为具体对象。在直角坐标下该体系的哈密顿是

$$H=\sum_{i=\mathrm{A,B,C}}\frac{1}{2m_i}[p_{ix}^2+p_{iy}^2+p_{iz}^2]+V(x_\mathrm{A},y_\mathrm{A},z_\mathrm{A},x_\mathrm{B},y_\mathrm{B},z_\mathrm{B},x_\mathrm{C},y_\mathrm{C},z_\mathrm{C}) \qquad (\text{Ⅱ}-23-4)$$

哈密顿算符共包含 9 个坐标和 9 个动量。这样,表面上看起来,对一个三原子体系,需要解一个 18 个微分方程构成的联立方程组(9 个坐标和 9 个动量)。但是,并不是所有这些坐标都和反应完全相关的。因为一个体系在没有外力作用的情况下,体系质心将以恒速运动,且这一运动状态不会因为体系内部所发生的变化而改变。所以在考虑孤立体系中的化学反应时,可以将体系质心平动的三个坐标扣除,这样做同时也可以大大减少计算量。在经过了适当的坐标变换以后,体系的哈密顿量可以写成:

$$H=\frac{1}{2M}(P_x^2+P_y^2+P_z^2)+\frac{1}{2\mu_{\mathrm{A,BC}}}\sum_{i=1}^{3}p_i^2+\frac{1}{2\mu_{\mathrm{BC}}}\sum_{i=4}^{6}p_i^2+V(q_1,q_2,q_3,q_4,q_5,q_6) \qquad (\text{Ⅱ}-23-5)$$

式中 $M = m_A + m_B + m_C$ 是整个体系的质量，$\mu_{A,BC} = m_A(m_B + m_C)/(m_A + m_B + m_C)$ 是 A 和 B+C体系的折合质量，$\mu_{BC} = m_B m_C/(m_B + m_C)$ 是 BC 分子的折合质量。整个体系的动能项分成了三个部分：第一项是整个体系质心平动的动能，第二项是 BC 分子相对于 A 原子平动的动能，第三项是 BC 分子内部振动的动能。最后一项 V 是体系的势能。由于体系的势能仅仅和体系中各原子的相对位置有关，而和整个体系的质心无关，所以对它的描述只需要用六个坐标就够了，这六个坐标是：BC 分子相对于 A 原子平动的三个坐标 (q_1, q_2, q_3) 和 BC 分子振动的三个坐标 (q_4, q_5, q_6)。在没有外力作用的情况下，整个体系的质心以恒速运动，哈密顿量中的第一项是常数。于是，体系的哈密顿方程简化为：

$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H(p_1, p_2, \cdots, p_6, q_1, q_2, \cdots, q_6)}{\partial q_i} = -\frac{\partial V(q_1, q_2, \cdots, q_6)}{\partial q_i} \qquad i = 1, \cdots, 6$$

$$\frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H(p_1, p_2, \cdots, p_6, q_1, q_2, \cdots, q_6)}{\partial p_i} = \frac{1}{\mu_{A,BC}} p_i \qquad i = 1, 2, 3$$

$$\frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H(p_1, p_2, \cdots, p_6, q_1, q_2, \cdots, q_6)}{\partial p_i} = \frac{1}{\mu_{BC}} p_i \qquad i = 4, 5, 6$$

(Ⅱ－23－6)

哈密顿方程从 18 个简化为 12 个。

二、位能函数

哈密顿量中的势能函数项 V 描述了体系中三个原子之间的静电相互作用。要采用数值方法求解哈密顿方程，首先需要知道势能函数的表达式和具体参数。获得势能函数的一般步骤是先用量子化学方法计算得到势能函数的数值解，再用各种包含参数的经验函数拟和，得到经验函数中的参数。LEPS 势能函数就是一种常用的近似势能函数，它的具体形式是：

$$V = \frac{1}{1 + S_i}\left\{Q_1 + Q_2 + Q_3 - \frac{1}{\sqrt{2}}[(J_1 - J_2)^2 + (J_2 - J_3)^2 + (J_3 - J_1)^2]^{1/2}\right\}$$

(Ⅱ－23－7)

上式中的 S 是 Sato 参数，而 Q 和 J 可以用下面的公式求得：

$$Q_i + J_i = (1 + S_i)D_i\{\exp[-2\beta(R_i - R_{i0})] - 2\exp[-\beta(R_i - R_{i0})]\}$$

$$Q_i - J_i = (1 + S_i)D_i\{\exp[-2\beta(R_i - R_{i0})] + 2\exp[-\beta(R_i - R_{i0})]\},$$

其中 R_0 是分子的平衡核间距，D 是分子的解离能。R_0 和 D 可以从文献检索得到，β 和 S 可以通过拟合确定。上述这些参数确定以后，势能函数也就完全确定了。

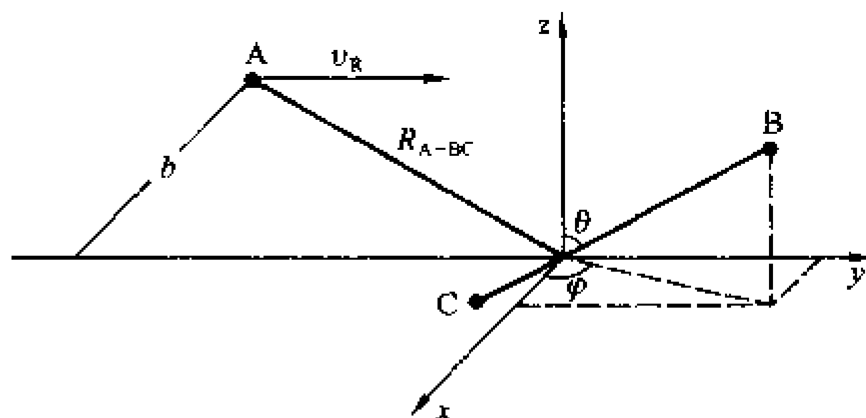
三、初值设定

势能函数确定以后，只要给出 $p_i(i = 1, \cdots, 6)$ 和 $q_i(i = 1, \cdots, 6)$ 的初始条件（边界条件），就可以用数值方法分别求解下列积分形式的哈密顿方程，

$$p_i(t) = p_i(0) + \int_0^t \mathrm{d}t\left(-\frac{\partial H}{\partial q_i}\right) \qquad q_i(t) = q_i(0) + \int_0^t \mathrm{d}t\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\right) \qquad (Ⅱ－23－8)$$

在用交叉分子束技术进行分子碰撞实验时，可以通过气体的绝热膨胀先使分子降温到 100 K 以下，并将分子的杂乱无章的热运动能量转化为指定方向且单一大小的平动能。在这样低的温度下，几乎所有的分子都处在振动和转动基态。可以用高纯度激光让反应物分子激发到指定的振动态和转动态，形成具有单一能量状态的反应物分子。所以计算机模拟化学反应时，分子的

平动能，振动和转动能级的初始值是可以人为设定的，同时由于分子在不断地振动和转动，所以实验中双原子分子之间的核间距、振动相位和空间所处的角度等是随机的，在计算时其初始值也同样采用随机方法确定。这种方法称为 Monte Carlo 方法。具体的坐标设定如图Ⅱ－23－1所示。



图Ⅱ－23－1 A＋BC体系初始状态选取示意图

各坐标和动量的初值设定如下：

$$q_1 = R\sin\theta\cos\phi \qquad p_1 = -p(\sin\theta\cos\eta + \cos\theta\cos\phi\sin\eta)$$

$$q_2 = R\sin\theta\sin\phi \qquad p_2 = -p(\cos\phi\cos\eta - \sin\phi\cos\theta\sin\eta)$$

$$q_3 = R\cos\theta \qquad p_3 = p\sin\theta\sin\eta$$

$$q_4 = 0 \qquad p_4 = 0$$

$$q_5 = 0 \qquad p_5 = 0$$

$$q_6 = -\sqrt{R_{A-BC}^2 - b^2} \qquad p_6 = \mu_{A,BC}\cdot v_R \qquad (\text{Ⅱ}-23-9)$$

上述公式中，b 是碰撞参数，它是指当 A 原子以 v 速率向 BC 分子碰撞时，如果 BC 质心到 v 的垂直距离大于一定数值时，碰撞将不会发生。能够发生碰撞的最大距离记作 b_{max}，则 b 的取值为 $b_{max}\xi_1$。R_{A-BC}是原子 A 到分子 BC 质心的初始距离。R 是 BC 分子的核间距，$R = R_{min} + (R_{max} - R_{min})\xi_2$，$R_{min}$和 R_{max}分别是指定振动和转动量子数条件下 BC 分子的最大和最小核间距，p 是 BC 分子的振动和转动动量，v_R 是 A 相对于 BC 质心的速率。几个角度分别是 $\phi = \pi\xi_3$，$\theta = 2\pi\xi_4$，$\eta = 2\pi\xi_5$。这里 ξ_1、ξ_2、ξ_3、ξ_4和 ξ_5都是在区间[0,1]的随机数。

在坐标和动量的初值确定以后，我们可以通过对哈密顿方程(Ⅱ－23－8)的数值积分求得任意时刻 A、B、C 三个原子的坐标和动量。现代计算数学的发展已经提供了许多计算速率快、误差小的数值积分方法，其中许多已经被做成商业软件包，或可以在程序汇编中找到这些子程序。在程序中用的 Lunge －Kutta 方法是一种常用的数值积分方法。

四、终态分析和统计平均

确定碰撞是否完成的标志是 A，B，C 三个原子彼此之间的距离。当一个原子距离其他原子的距离大于一定数值(通常是 5 au)时，可以认为这个原子和其他原子之间已经没有了化学键的相互作用，即碰撞已经完成了。判断三个原子之间的距离可以通过考察三个原子的坐标来进行。同时根据终态时各个原子或分子的动量，确定产物分子的振动或转动程量子数(即产物分子的能量状态)。

在任何的单次碰撞中，由于部分参数的选择是通过随机决定的，所以碰撞的计算结果有一定

的偶然性 P_r。为了避免这种偶然性,需要考虑不同随机条件下分子碰撞结果的变化。于是需要对相同可控制条件下不同随机参数的碰撞情况进行反复模拟(一般都要模拟几千次以上),最后对所有的模拟结果进行统计平均,以期获得最接近于真实的计算结果。对同一条件下的反应模拟 N 次后,如果有 N_r次发生了反应,则反应概率 P_r为:

$$P_r = N_r/N$$

显然,N 越大,P_r的置信度也就越高。置信度 P_r的误差是:

$$\delta = \sqrt{\frac{N - N_r}{NN_r}} \times 100\%$$

在给定振动能 E_v和转动能 E_r条件下,微观反应 A + BC(ν,J)的速率常数是:

$$k(E_v, E_r) = \int_0^\infty v_R F(v_R) \mathrm{d}v_R \int_0^{b_{max}} 2\pi P_r(v_R, b, E_v, E_r) \mathrm{d}b$$

式中 v_R是 A 原子的平动速率,$F(v_R)$是速率分布函数。通常情况下,$F(v_R)$是麦克斯韦尔分布函数。宏观反应速率常数是所有微观反应速率的权重加和,即

$$k(T) = \sum_{\nu,J} k(\nu,J) F_{BC}(\nu,J) = \sum_{\nu,J} k(\nu,J) \int_0^\infty v_R F(v_R) \mathrm{d}v_R \int_0^{b_{max}} 2\pi P_r(v_R, b, E_v, E_r) \mathrm{d}b$$

$F_{BC}(\nu,J)$是加权以后的振动和转动能量分布函数,通常这是个波尔兹曼函数。

Ⅲ. 计算程序

本实验计算所用程序用 Fortran 语言编写。整个程序由运行文件,输入数据文件和输出数据文件三个主要部分组成,程序的运行框图见图Ⅱ-23-2。

以 F + H_2反应为例,输入数据文件的格式是:

018.998 40	001.007 90	001.007 90		(F、H、H 的质量)
000.220 49	000.174 58	000.220 49		(HF、H_2、HF 的解离能)
001.186 02	001.027 32	001.186 02		(HF、H_2、HF 的 β 参数)
001.173 65	001.401 51	001.733 65		(HF、H_2、HF 的平衡核间距)
000.164 00	000.164 00	000.164 00		(HF、H_2、HF 的 Sato 参数)
000.018 86	000.020 05	000.018 86		(HF、H_2、HF 的基频)
010.000 0	00	00		(H_2的振动和转动量子数)
002.000 0	003.780 0	010.000 0	001.000 0	(平动能(eV)、最大碰撞参数(a u)、A-BC 初始距离(a u)、牛顿法初值)

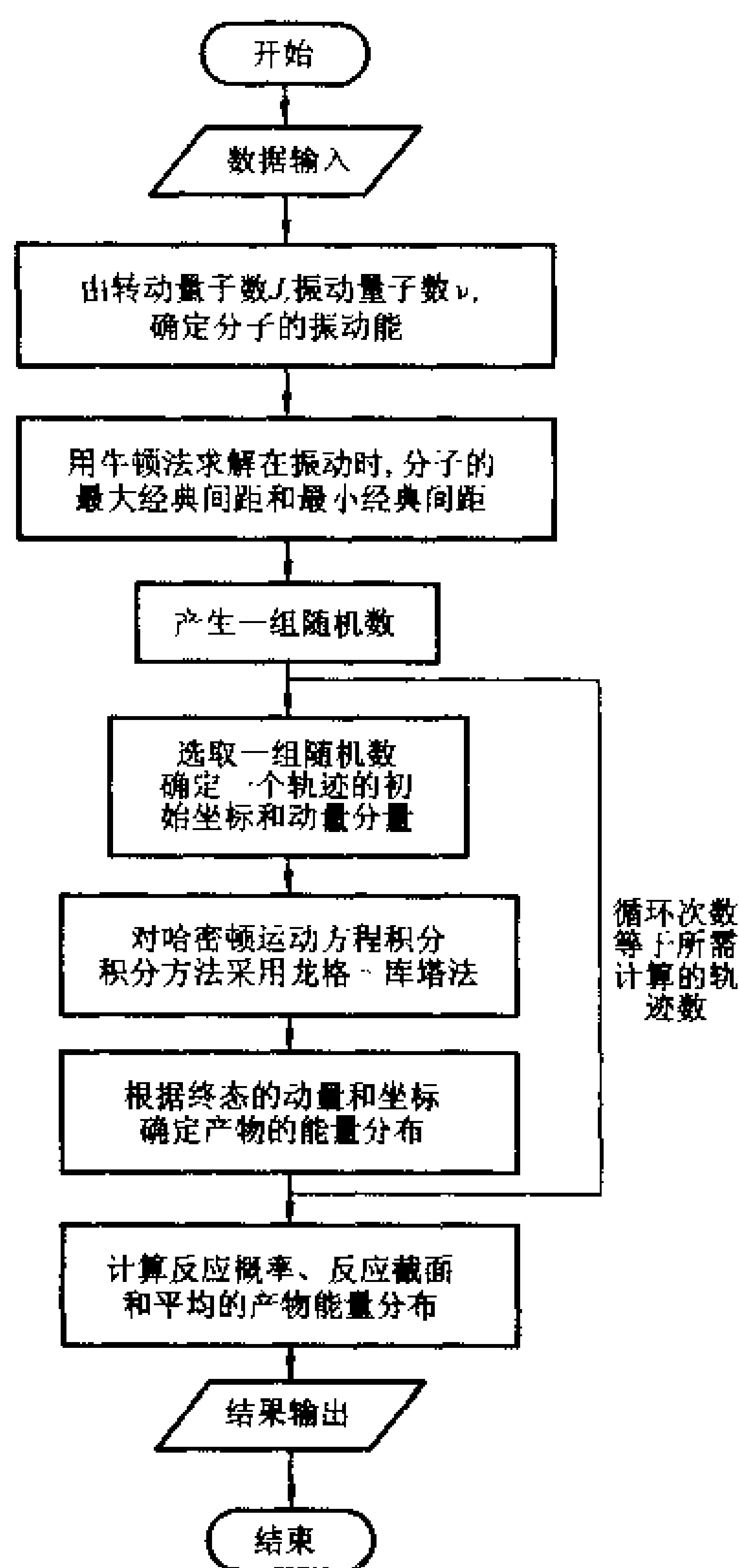
计算所需要的输入参数编写成文件 IN.DAT。本实验所需要的程序已经编译成了运行文件 TRAC.EXE。在 DOS 和 WINDOWS 操作系统中可以运行上述文件。

Ⅳ. 实验步骤

一、根据程序提供的参数,计算 10 条 F-H_2反应轨迹,从中选出一条反应轨迹和一条非反应轨迹,分别作出 R_{AB}、R_{BC}、R_{CA}随时间的变化曲线。根据所绘曲线,说明在反应和非反应碰撞过程中,R_{AB}、R_{BC}、R_{CA}的变化规律。

二、计算100条平动能为0.2 eV，振动和转动量子数为$\nu=0$、$J=0$条件下$F+H_2$反应轨迹，并从中计算出反应概率。再分别计算100条0.2 eV平动能，$\nu=1$、$J=0$条件下$F+H_2$反应轨迹，和100条0.4 eV平动能，$\nu=0$、$J=0$条件下$F+H_2$反应轨迹，分别计算它们的反应概率。比较三个反应概率，回答对于$F+H_2$反应，是平动能有利还是振动能有利？

三、根据产物的振动和转动能量，统计各条件下反应产物的能态分布。并将结果和文献值[1]比较。



图Ⅱ-23-2 运行程序框图

Ⅴ. 评注启示

一个宏观的化学反应，一般是由许许多多微观基元步骤组成的。宏观反应动力学的目的就是设法从宏观反应的现象出发，搞清楚宏观反应中包含哪些基元步骤(也就是所谓的反应机理)。而对微观反应动力学而言，其研究目的在于弄清每一个基元反应的细节，并进而通过统计方法获

得宏观反应的速率常数。所谓微观基元反应，指得是指经过一次碰撞就直接转化为产物的反应。但是进一步细致的研究表明，对于一个同样化学物种的微观基元反应，由于反应物分子可以处在不同的状态，导致他们的碰撞结果也可能不同，比如不同种类（平动、振动或者转动）的能量对反应所起的作用是不同的，分子之间的碰撞角度也可能导致不同的反应结果。只有准确地将一个宏观反应分解成若干个基元步骤，同时又掌握了每一个基元反应的细节和规律，才可以说是真正了解了这一反应。也只有在这一基础上，主动地控制化学反应使之为人类服务才成为可能。

近几十年来，随着现代物理理论和实验技术的飞跃发展，人们对于化学反应的研究进入到了分子和原子的水平上，已经有可能对一个分子的碰撞过程的细节进行仔细研究（包括控制反应物分子的能量状态和碰撞角度，并对碰撞过程作出高时间分辨的探测），进而从真正的微观角度认识化学反应的本质。分子反应动态学就是一门介于现代物理和近代化学之间，以研究特定能量状态的分子在单次碰撞条件下反应规律的新型边缘学科。在最近 20 多年来，该学科发展迅速，已经先后有两次诺贝尔化学奖被授予在该学科中做出杰出贡献的学者。

分子反应动力学的理论研究方面，除了准经典轨迹法以外，随着计算机技术的发展，最近人们又发展了更为准确的波包动力学方法，直接从数值求解含时薛定谔方程出发，对一些简单体系的微观反应过程进行精确计算。由于波包理论的出发点是纯量子的，所以它的计算结果能够准确再现微观反应的量子效应，而且计算精度已经达到了足以和实验精度相媲美的程度。理论计算提供了许多目前在实验上暂时还无法观测的碰撞细节，这些结果大大加深了人们对于化学反应本质的理解，并为化学反应的微观控制提供了思路。

Ⅵ. 参考资料

1 Karplus M, Porter R N, Sharma R D. Exchange Reactions with Activation Energy. *J Chem Phys*, 1965 (43):3259

2 Lin J H, Garrison B J. A model potential for the interaction of oxygen and Ag(110). *J Chem Phys*, 1984 (80):2904

3 江逢霖. 量子化学原理. 上海:复旦大学出版社,1990

D　胶体化学和表面化学

实验二十四　最大泡压法测定溶液的表面张力

Ⅰ. 目的要求

一、了解表面张力的性质，表面自由能的意义以及表面张力和吸附的关系；

二、掌握用最大泡压法测定表面张力的原理和技术；

三、测定不同浓度乙醇水溶液的表面张力，计算表面吸附量和乙醇分子的横截面积。

Ⅱ. 基本原理

一、表面自由能

从热力学观点看，液体表面缩小是一个自发过程，这是使体系总的自由能减小的过程。如欲使液体产生新的表面 ΔA，则需要对其作功。功的大小应与 ΔA 成正比：

$$-W=\sigma\Delta A \qquad (Ⅱ-24-1)$$

式中 σ 为液体的表面自由能，亦称表面张力（单位为 $J\cdot m^{-2}$）。它表示了液体表面自动缩小趋势的大小，其量值与液体的成分、溶质的浓度、温度及表面气氛等因素有关。有关表面张力的其他问题，可参见技术第六章。

二、溶液的表面吸附

纯物质表面层的组成与内部的组成相同，因此纯液体降低表面自由能的惟一途径是尽可能缩小其表面积。对于溶液，由于溶质能使溶剂表面张力发生变化，因此可以通过调节溶质在表面层的浓度来降低表面自由能。

根据能量最低原则，当表面层溶质的浓度比溶液内部大时，溶质能降低溶剂的表面张力；反之，溶质使溶剂的表面张力升高时，表面层中溶质的浓度比内部的低。这种表面浓度与溶液内部浓度不同的现象叫做溶液的表面吸附。显然，在指定的温度和压力下，溶质的吸附量与溶液的表面张力及溶液的浓度有关，从热力学方法可知它们之间的关系遵守吉布斯（Gibbs）吸附方程：

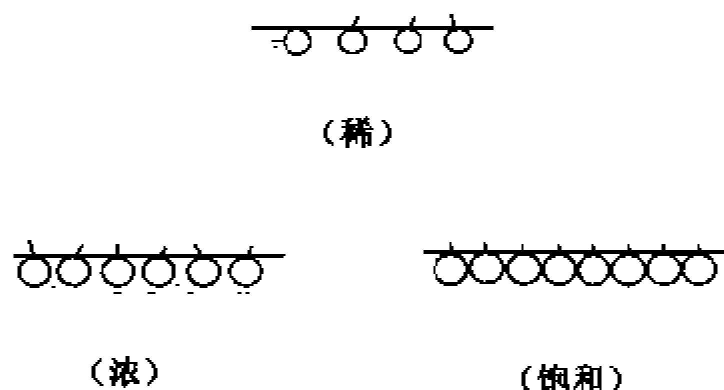
$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_T \qquad (Ⅱ-24-2)$$

式中 Γ 为表面吸附量（单位为 $mol\cdot m^{-2}$）；T 为热力学温度（K）；c 为稀溶液浓度（$mol\cdot L^{-1}$）；R 为摩尔气体常数。

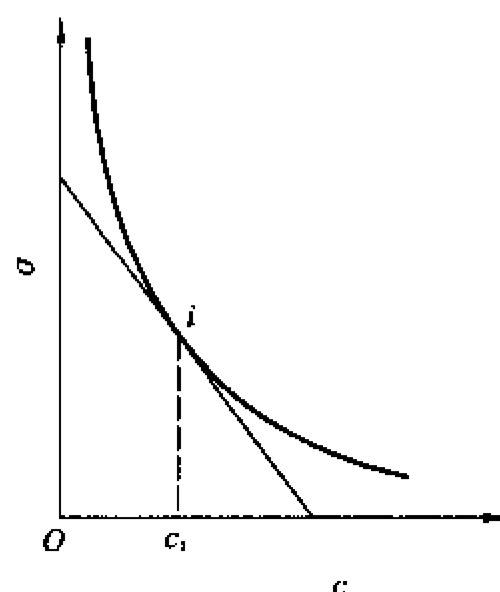
$\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_T<0$，则 $\Gamma>0$，称为正吸附；$\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_T>0$，则 $\Gamma<0$，称为负吸附。本实验测定正吸附情况。

有些物质溶入溶剂后，能使溶剂的表面张力显著降低，这类物质被称为表面活性物质。表面

活性物质具有显著的不对称结构，它们是由亲水的极性基团和憎水的非极性基团构成的。对于有机化合物来说，表面活性物质的极性部分一般为—NH_3^+，—OH，—SH，—COOH，—SO_2OH等。乙醇就属这样的化合物。它们在水溶液表面排列的情况随其浓度不同而异，如图Ⅱ－24－1所示。浓度小时，分子可以平躺在表面上；浓度增大时，分子的极性基团取向溶液内部，而非极性基团基本上取向空间；当浓度增至一定程度，溶质分子占据了所有表面，就形成饱和吸附层。



图Ⅱ－24－1　表面活性物质分子在水溶液表面上的排列情况示意图



图Ⅱ－24－2　表面张力与浓度的关系

以表面张力对浓度作图，可得到 $\sigma - c$ 曲线，如图Ⅱ－24－2所示。从图中可以看出，在开始时 σ 随浓度增加而迅速下降，以后的变化比较缓慢。

在 $\sigma - c$ 曲线上任选一点 i 作切线，即可得该点所对应浓度 c_1 的斜率 $(d\sigma/dc_1)_T$。再由(Ⅱ－24－2)式，可求得不同浓度下的 Γ 值。

三、饱和吸附与溶质分子的横截面积

吸附量 Γ 与浓度 c 之间的关系，可用朗谬尔(Langmuir)吸附等温式表示：

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{Kc}{1 + Kc} \tag{Ⅱ－24－3}$$

式中 Γ_∞ 为饱和吸附量，K 为常数。将上式取倒数可得：

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{K\Gamma_\infty} \tag{Ⅱ－24－4}$$

如作 $\frac{c}{\Gamma} - c$ 图，则图中直线斜率的倒数即为 Γ_∞。

如果以 N 代表 1 m^2 表面上溶质的分子数，则有：

$$N = \Gamma_\infty L \tag{Ⅱ－24－5}$$

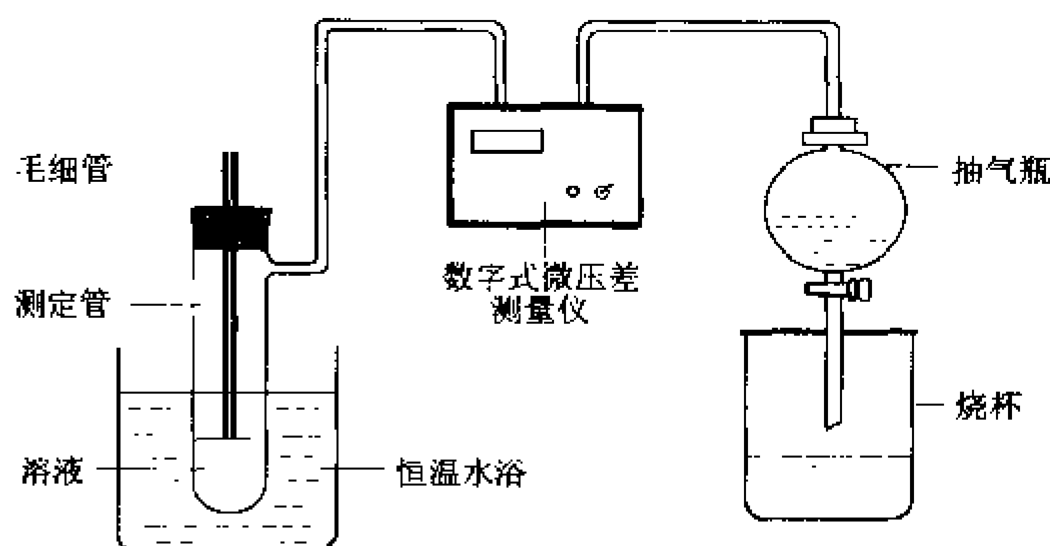
式中 L 为阿伏加德罗常数，由此可得每个溶质分子在表面上所占据的横截面积为：

$$\sigma_B = \frac{1}{\Gamma_\infty L} \tag{Ⅱ－24－6}$$

因此，若测得不同浓度溶液的表面张力，从 $\sigma - c$ 曲线上求出不同浓度的吸附量 Γ，再从 $c/\Gamma - c$ 直线上求出 Γ_∞，便可计算出溶质分子的横截面积 σ_B。

四、最大泡压法

测定表面张力的方法很多。本实验用最大泡压法测定乙醇水溶液的表面张力，实验装置如图Ⅱ－24－3所示。



图Ⅱ－24－3　测定表面张力实验装置图

当毛细管下端端面与被测液体液面相切时，液体沿毛细管上升。打开抽气瓶（滴液漏斗）的活塞缓缓放水抽气，此时测定管中的压力 p_r 逐渐减小，毛细管中的大气压力 p_0 就会将管中液面压至管口，并形成气泡。其曲率半径恰好等于毛细管半径 r 时，根据拉普拉斯（Laplace）公式，此时能承受的压力差为最大：

$$\Delta p_{max} = p_0 - p_r = \frac{2\sigma}{r} \qquad (Ⅱ-24-7)$$

随着放水抽气，大气压力将把该气泡压出管口。曲率半径再次增大，此时气泡表面膜所能承受的压力差必然减少．而测定管中的压力差却在进一步加大，故立即导致气泡的破裂。最大压力差可通过数字式微压差测量仪得到。

用同一根毛细管分别测定具有不同表面张力（σ_1 和 σ_2）的溶液时，可得下列关系：

$$\sigma_1 = \frac{r}{2}\Delta p_1；\quad \sigma_2 = \frac{r}{2}\Delta p_2；\quad \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\Delta p_1}{\Delta p_2}$$

$$\sigma_1 = \sigma_2\frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} = K'\Delta p_1 \qquad (Ⅱ-24-8)$$

式中 K' 称为毛细管常数，可用已知表面张力的物质来确定。

Ⅲ．仪器　试剂

表面张力测定装置	恒温水浴
阿贝折光仪	滴管
烧杯（20 mL）	乙醇（分析纯）

Ⅳ．实验步骤

一、配制溶液

用称重法粗略配制 5％，10％，15％，20％，25％，30％，35％，40％的乙醇水溶液各 50 mL 待用。

二、调节恒温水浴至25 ℃(或30 ℃)。

三、测定毛细管常数

将玻璃器皿认真洗涤干净，在测定管中注入蒸馏水，使管内液面刚好与毛细管口相接触，置于恒温水浴内恒温10 min。毛细管须保持垂直并注意液面位置，然后按图Ⅱ-24-3接好测量系统。慢慢打开抽气瓶活塞，注意气泡形成的速率应保持稳定，通常控制在每分钟8～12个气泡为宜，即数字式微压差测量仪的读数(瞬间最大压差)约在700～800 Pa之间。读数3次，取平均值。

四、测定乙醇溶液的表面张力

按实验步骤三分别测量不同浓度的乙醇溶液。从稀到浓依次进行。每次测量前必须用少量被测液洗涤测定管，尤其是毛细管部分，确保毛细管内外溶液的浓度一致。

五、分别测定乙醇溶液的折光率

阿贝折光仪的使用方法，详见仪器八。

Ⅴ. 数据处理

一、以纯水的测量结果按方程(Ⅱ-24-8)计算K'值。纯水的表面张力见附录五表Ⅴ-5-32。

二、根据所测折光率，由实验室提供的浓度-折光率工作曲线查出各溶液的浓度。

三、分别计算各种浓度溶液的σ值。

四、作$\sigma-c$图，并在曲线上取10个点，分别作出切线，并求得对应的斜率。文献数据见附录五表Ⅴ-5-33。

五、根据方程(Ⅱ-24-2)求算各浓度的吸附量，作出$\frac{c}{\Gamma}-c$图，由直线斜率求取Γ_∞，并计算σ_B值。

Ⅵ. 评注启示

一、表面活性剂在工业和日常生活中被广泛用作去污剂、乳化剂、润湿剂以及起泡剂等。它们的主要作用发生在界面上，所以研究这些物质的表面效应是有现实意义的。对于离子型表面活性剂，式(Ⅱ-24-2)不适用，其表面吸附应以技术第六章式(Ⅵ-6-10)表示。

二、实验测得各种直链醇的截面积为0.274～0.289 nm^2；直链有机酸为0.302～0.310 nm^2；直链胺约为0.27 nm^2。这说明直链有机物的非极性尾巴竖立于溶液表面上。由饱和吸附量Γ_∞、溶质的摩尔质量M和密度d还可以求出吸附层的厚度δ：

$$\delta=\Gamma_\infty M/d \qquad (Ⅱ-24-9)$$

三、最大气泡压力法测定表面张力时，由于气泡曲率半径无法直接测量，在精确测定中常可用校正因子方法加以校正，具体方法可参阅附录五表Ⅴ-5-34。

四、做好本实验的关键在于玻璃器皿必须洗涤清洁；毛细管应保持垂直，其端部应平整；溶液恒温后，体积略有改变，应注意毛细管平面与液面接触处要相切。

Ⅶ. 提问思考

一、在测量中，如果抽气速率过快，对测量结果有何影响？

二、如果将毛细管末端插入到溶液内部进行测量行吗？为什么？

三、本实验中为什么要读取最大压力差？

四、表面张力仪（玻璃器皿）的清洁与否和温度的不恒定对测量数据有何影响？

Ⅷ．参考资料

1 北京大学化学系物理化学教研室．物理化学实验．第三版．北京：北京大学出版社，1995．181

2 孙尔康，徐维清，邱金恒．物理化学实验．南京：南京大学出版社，1998．87

实验二十五 电渗 电泳

Ⅰ．目的要求

一、掌握电渗法和电泳法测定 ζ 电势的原理与技术；

二、加深理解电渗、电泳是胶体中液相和固相在外电场作用下相对移动而产生的电性现象。

Ⅱ．基本原理

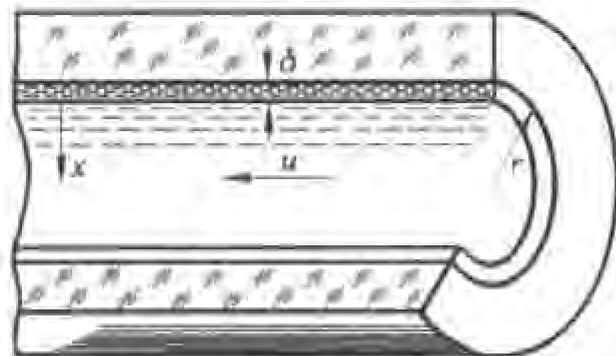
胶体溶液是一个多相体系，分散相胶粒和分散介质带有数量相等而符号相反的电荷，因此在相界面上建立了双电层结构。当胶体相对静止时，整个溶液呈电中性。但在外电场作用下，胶体中的胶粒和分散介质反向相对移动，就会产生电位差，此电位差称为 ζ 电势。ζ 电势是表征胶粒特性的重要物理量之一，在研究胶体性质及实际应用中有着重要的作用。ζ 电势和胶体的稳定性有密切关系。$|\zeta|$ 值越大，表明胶粒荷电越多，胶粒之间的斥力越大，胶体越稳定。反之，则不稳定。当 ζ 电势等于零时，胶体的稳定性最差，此时可观察到聚沉的现象。因此无论制备或破坏胶体，均需要了解所研究胶体的 ζ 电势。

在外加电场作用下，若分散介质对静态的分散相胶粒发生相对移动，称为电渗；若分散相胶粒对分散相介质发生相对移动，则称为电泳。实质上两者都是荷电粒子在电场作用下的定向运动，所不同的是，电渗研究液体介质的运动，而电泳则研究固体粒子的运动。

ζ 电势可通过电渗或电泳实验测定。

一、电渗公式的推导

在外加电场作用下，液体通过多孔固体隔膜，可贯穿隔膜的许多毛细管。所以根据液体在外加电场下通过毛细管的例子，就能推导出电渗公式。



图Ⅱ－25－1 毛细管电渗模型

如图Ⅱ－25－1所示，设电渗发生在一半径为 r 的毛细管中，又设固体与液体接触界面处的吸附层厚度为 δ，若表面电荷密度为 ρ，电位梯度为 w，则界面上单位面积所受静电力为 $f_1=\rho w$，而液体在毛细管中作层流运动时，单位面积所受阻力

$$f_2=\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}=\eta\frac{u}{\delta} \qquad (Ⅱ-25-1)$$

式中 u 为电渗速率，η 为液体的黏度，故

$$u=\frac{w\rho\delta}{\eta} \qquad (\text{Ⅱ}-25-2)$$

设界面处的电荷分布情况可看作类似于一个平板电容器上的电荷分布情况，由平板电容器的电容

$$C=\frac{\rho}{\zeta}=\frac{\varepsilon}{4\pi\delta} \qquad (\text{Ⅱ}-25-3)$$

得到

$$\zeta=\frac{4\pi\rho\delta}{\varepsilon} \qquad (\text{Ⅱ}-25-4)$$

式中 ε 为液体介质的介电常数。合并式(Ⅱ－25－2)和(Ⅱ－25－4)，得

$$u=\frac{\zeta\varepsilon w}{4\pi\eta} \qquad (\text{Ⅱ}-25-5)$$

若毛细管截面积为 A，液体在单位时间内流过毛细管的流量为 v，则

$$v=Au=\frac{A\zeta\varepsilon w}{4\pi\eta} \qquad (\text{Ⅱ}-25-6)$$

而

$$w=\frac{IR}{l}=I\frac{\frac{l}{A\kappa}}{l}=\frac{I}{A\kappa} \qquad (\text{Ⅱ}-25-7)$$

式中 I 为通过两电极间的电流；R 为两电极间的电阻，κ 为液体介质的电导率；l 为两电极间距离。于是得到

$$v=\frac{\zeta I\varepsilon}{4\pi\eta\kappa} \qquad (\text{Ⅱ}-25-8)$$

或

$$\zeta=\frac{4\pi\eta\kappa v}{\varepsilon I} \qquad (\text{Ⅱ}-25-9)$$

若已知液体介质的黏度 η，介电常数 ε，电导率 κ，只要测定在电场作用下通过液体介质的电流强度 I，以及单位时间内液体由于受电场作用流过毛细管的流量 v，就可以从式(Ⅱ－25－9)算出 ζ 电势。

二、电泳公式的推导

当带电的胶粒在外电场作用下迁移时，若胶粒的电荷为 q，两电极间的电位梯度为 w，则胶粒受到的静电力为：

$$f_1=qw \qquad (\text{Ⅱ}-25-10)$$

球形胶粒在介质中运动受到的阻力按斯托克斯(Stokes)定律为：

$$f_2=6\pi\eta ru \qquad (\text{Ⅱ}-25-11)$$

若胶粒运动速率 u 达到恒定，则有

$$qw=6\pi\eta ru \qquad (\text{Ⅱ}-25-12)$$

$$u=\frac{qw}{6\pi\eta r} \qquad (\text{Ⅱ}-25-13)$$

胶粒的带电性质通常用 ζ 电势而不用电量 q 表示，根据静电学原理

$$\zeta=\frac{q}{\varepsilon r} \qquad (\text{Ⅱ}-25-14)$$

式中 r 为胶粒的半径。上式代入式(Ⅱ－25－13)得

$$u=\frac{\zeta\varepsilon w}{6\pi\eta} \qquad (Ⅱ-25-15)$$

式(Ⅱ－25－15)适用于球形状胶粒，对于棒状胶粒，其电泳速率为：

$$u=\frac{\zeta\varepsilon w}{4\pi\eta} \qquad (Ⅱ-25-16)$$

或

$$\zeta=\frac{4\pi\eta u}{\varepsilon w} \qquad (Ⅱ-25-17)$$

式(Ⅱ－25－16)即为电泳公式。同样，若已知 ε、η，则通过测量 u 和 w，代入式(Ⅱ－25－17)也可算出 ζ 电势。

Ⅲ. 仪器　试剂

电渗仪	电泳仪
恒温水浴	电导仪
直流电源(200～1000 V)	直流电源(30～50 V)
停表	滴管
锥形瓶(100 mL)	H_2S 发生器
SiO_2 粉末(80～100 目)	酒石酸锑钾溶液(0.5%)
胶棉液	HCl 辅助溶液(0.0004 $mol\cdot L^{-1}$)

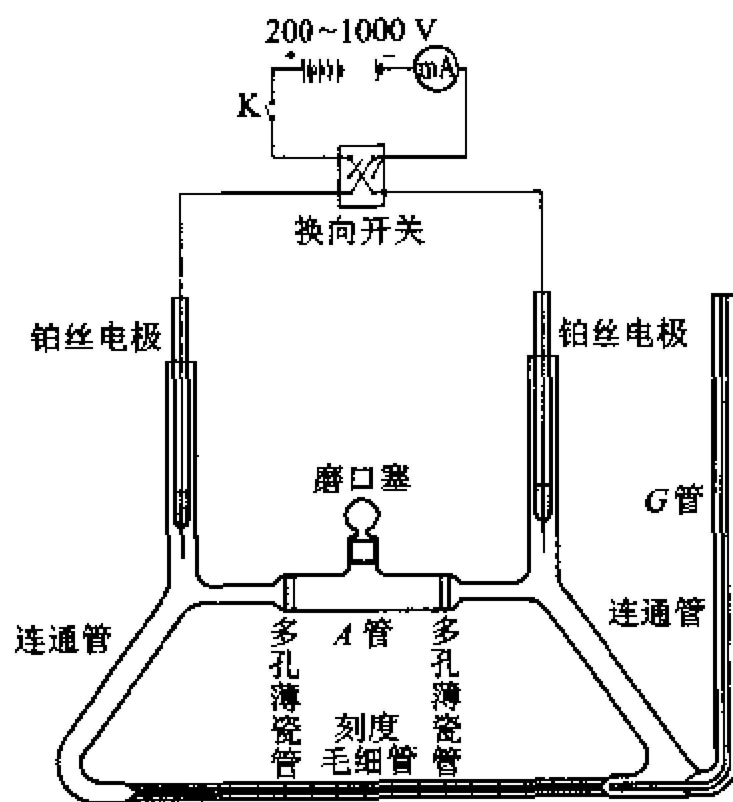
Ⅳ. 实验步骤

一、用电渗法测定 SiO_2 对水的 ζ 电势

1. 电渗仪的安装

电渗仪如图Ⅱ－25－2 所示。刻度毛细管两端通过连通管分别与铂丝电极相连；A 管的两端装有多孔薄瓷板，A 管内装二氧化硅粉；在刻度毛细管的一端接有另一根尖嘴形的毛细管 G 管，通过它可以将一个测量流速用的气泡压入刻度毛细管。

洗净电渗仪。揭去磨口瓶塞，将 80～100 目的二氧化硅粉与蒸馏水拌和而成的糊状物注入 A 管中，盖上瓶塞。分别拔去铂丝电极，从电极管口注入蒸馏水，直至能浸没电极为止，插好铂丝电极。用洗耳球从 G 管压入一小气泡至刻度毛细管的一端。将整个电渗仪浸入恒温水浴中，恒温 10 min 以待测定。



图Ⅱ－25－2　电渗仪结构及测量线路图

2. 测电渗时液体的流量 v 和电流强度 I

在电渗仪的两铂丝电极间接上直流电源，测量回路中串联一个毫安表、耐高压的电源开关和换向

开关。调节电源电压，使电渗时毛细管中气泡从一端刻度至另一端刻度行程时间约 20 s。然后准确测定此时间。利用换向开关，可使两电极的极性变换，而使电渗方向倒向。由于电源电压较高，换向操作时应先切断电源开关，换向开关转换后，再接通耐高压的电源开关。反复测量正、反向电渗时流量 v 值各 5 次，同时读下电流强度值 I。

改变电源电压，使毛细管中气泡的行程时间分别改为 15 s、25 s，按上述方法分别测量相应的 v 和 I 值。

最后拆去电渗仪电源，用电导仪测定电渗仪中蒸馏水的电导率 κ。电导仪的使用方法参见技术第二章。

二、用电泳法测定硫化锑胶体溶液的 ζ 电势

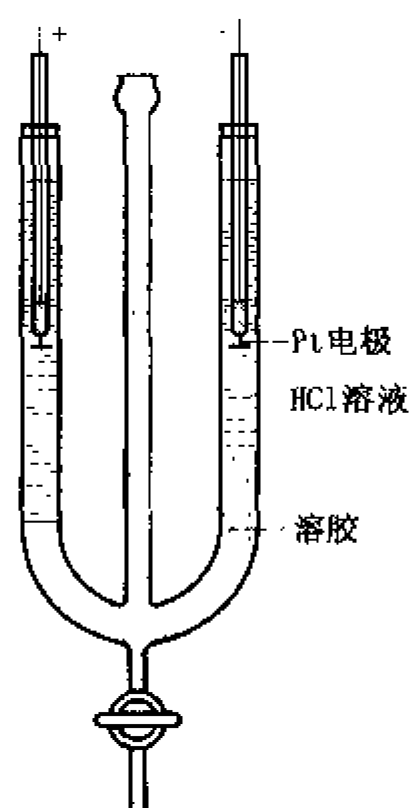
1. 渗析半透膜的制备

在预先洗净并烘干的 150 mL 锥形瓶中加入约 10 mL 胶棉液（溶剂为 1:3 乙醇－乙醚液），小心转动锥形瓶，使胶棉液在瓶内壁形成一均匀薄膜，倾出多余的胶棉液。将胶形瓶倒置于铁圈上，使乙醚挥发完。此时如用手指轻轻触及胶膜，应无粘着感。然后将蒸馏水注入胶膜与瓶壁之间，小心取出胶膜，将其置于蒸馏水中浸泡待用，同时检查是否有漏洞。还可参阅技术第六章。

2. 硫化锑胶体溶液的制备

将 50 mL0.5% 的酒石酸锑钾溶液置于锥形瓶中，在通风橱内通入清洁的 H_2S 气体，直至溶液颜色不再加深为止。然后将制得的 Sb_2S_3 胶体溶液装入预先制备的渗析半透膜中，浸泡在蒸馏水中渗析，直至无硫离子存在为止。

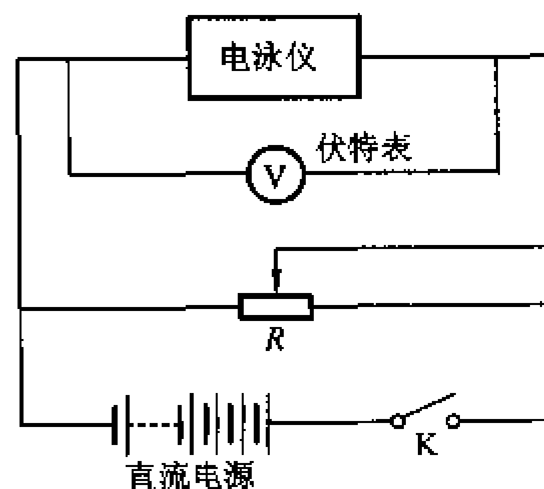
3. 测定电泳速度 u 和电位梯度



图Ⅱ－25－3　电泳仪示意图

电泳仪如图Ⅱ－25－3 所示。电泳仪应事先洗涤干净并烘干，活塞上涂一薄层凡士林，塞好活塞。

将待测的 Sb_2S_3 胶体溶液通过小漏斗注入电泳仪的 U 形管底部至适当部位。再用两支滴管，将电导率与胶体溶液相同的稀 HCl 溶液，沿 U 形管左右两臂的管壁，等量地缓缓加入至约 10 cm 高度，保持两液相间的界面清晰。轻轻将铂电极插入 HCl 液层中。切勿扰动液面，铂电极应保持垂直，并使两极浸入液面下的深度相等，记下胶体液面的高度位置。按图Ⅱ－25－4 所示将两极接于 30～50 V 直流电源上，按下电键，同时停钟开始计时至 30～45 min，记下胶体液面上升的距离和电压的读数。沿 U 型管中线量出两极间的距离。此数值须测量多次，并取其平均值。实验结束后应回收胶体溶液，洗净 U 形管和电极，并在 U 形管中放满蒸馏水浸泡铂电极。



图Ⅱ－25－4　电泳测量线路图

Ⅴ. 数据处理

一、SiO_2 对水的 ζ 电势

计算各次电渗测定的 v/I 值，并取平均值，将所测的电渗仪中蒸馏水的电导率 κ 和 v/I 平均值代入式（Ⅱ－25－9），可求得

SiO_2对水的 ζ 电势。

二、Sb_2S_3胶粒的 ζ 电势

由 U 形管的两边在时间 t 内界面移动的距离 d 值，计算电泳的速率($u = d/t$)，再由测得的电压 U 和两电极间的距离 l，计算得电位梯度($w = U/l$)，然后将 u 和 w 代入式(Ⅱ－25－17)计算出 Sb_2S_3胶粒的 ζ 电势。此时式(Ⅱ－25－17)中的 η、ϵ 用水的数值代入，不同温度时水的介电常数按 $\epsilon = 80 - 0.4(T/K - 293)$式计算。

Ⅵ. 评注启示

一、根据扩散双电层模型，胶粒上的表面紧密层电荷相对说固定不动，而液相中的反离子则受到静电吸引和热运动扩散两种力的作用，故而形成一个扩散层。ζ 电势是紧密层与扩散层之间的电势差。ζ 电势也就是胶粒所带电荷的电动电势，是胶粒稳定的主要因素。不过有关 ζ 电势的确切物理意义尚不够清楚。

二、利用式(Ⅱ－25－9)和(Ⅱ－25－17)计算 ζ 电势时，应注意式中各物理量的单位，用 SI 单位，计算所得 ζ 电势单位为伏特；如果人为规定各物理量的单位，则需对公式作相应改写。读者在参阅各类参考书时要特别注意。

三、在进行电泳测量时，要使胶体溶液和辅助溶液的电导率基本相同，否则必须对式(Ⅱ－25－17)进行修正。

四、测量电泳现象的实验方法分为宏观法和微观法二类。宏观法是观察胶体与不含胶粒的辅助导电液的界面在电场中的移动速率；微观法则是直接观察单个胶粒在电场中的泳动速率。对高分散的或过浓的胶体，因不易观察个别胶粒的运动，只能用宏观法。对于颜色太淡或浓度过稀的胶体，则适宜用微观法。

五、在推导电渗公式(Ⅱ－25－8)时，并没有考虑毛细管壁的表面电导。严格地说表面电导通常不能忽略，此时应将式(Ⅱ－25－8)中的 κ 换算成($\kappa + \kappa_l \cdot l/A$)，其中 l 为毛细管壁的圆周长度，κ_l 为毛细管壁单位圆周长度的表面电导。实际上，对于粉末固体隔膜，只要液体介质电导足够大，粉末固体粒度足够小时，表面电导可忽略不计。

Ⅶ. 提问思考

一、为什么说刻度毛细管中气泡在单位时间内移动的体积就是单位时间内流过试样室 A 管的液体量？

二、固体粉末样品粒度太大，电渗测定结果重现性差，其原因何在？

三、如果电泳仪事先没有洗净，管壁上残留有微量的电解质，对电泳测量的结果将有什么影响？

四、电泳速率的快慢与哪些因素有关？

五、电渗测量时，连续通电使溶液发热，会造成什么后果？

Ⅷ. 参考资料

1 傅献彩，沈文霞，姚天扬编. 物理化学 下册. 第四版. 北京：高等教育出版社，1990. 1012

2 山东大学编. 物理化学与胶体化学实验. 第二版. 北京：高等教育出版社，1990. 124

实验二十六　黏度法测定水溶性高聚物相对分子质量

Ⅰ．目的要求

一、掌握用乌贝路德(Ubbelohde)黏度计测定黏度的原理和方法

二、测定多糖聚合物——右旋糖苷的平均相对分子质量

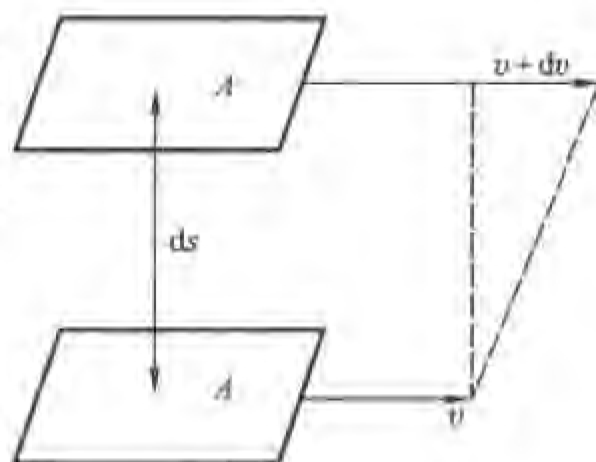
Ⅱ．基本原理

黏度是指液体对流动所表现的阻力，这种力反抗液体中邻接部分的相对移动，因此可看作是一种内摩擦。图Ⅱ－26－1是液体流动的示意图。当相距为 ds 的两个液层以不同速率（v 和 $v+dv$）移动时，产生的流速梯度为 dv/ds。当建立平稳流动时，维持一定流速所需的力（即液体对流动的阻力）f' 与液层的接触面积 A 以及流速梯度 $\frac{dv}{ds}$ 成正比，即

$$f'=\eta\cdot A\cdot\frac{dv}{ds} \qquad (Ⅱ-26-1)$$

若以 f 表示单位面积液体的黏滞阻力，$f=f'/A$，则

$$f=\eta\left(\frac{dv}{ds}\right) \qquad (Ⅱ-26-2)$$



图Ⅱ－26－1　液体流动示意图

（Ⅱ－26－2）式称为牛顿黏度定律表示式，其比例常数 η 称为黏度系数，简称黏度，单位为 Pa·s。

高聚物稀溶液的黏度，主要反映了液体在流动时存在着内摩擦。其中因溶剂分子之间的内摩擦表现出来的黏度叫纯溶剂黏度，记作 η_0；此外还有高聚物分子相互之间的内摩擦，以及高分子与溶剂分子之间的内摩擦。三者之总和表现为溶液的黏度 η。在同一温度下，一般来说，$\eta>\eta_0$。相对于溶剂，其溶液黏度增加的分数，称为增比黏度，记作 η_{sp}，即

$$\eta_{sp}=\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0} \qquad (Ⅱ-26-3)$$

而溶液黏度与纯溶剂黏度的比值称为相对黏度，记作 η_r，即

$$\eta_r=\frac{\eta}{\eta_0} \qquad (Ⅱ-26-4)$$

η_r 也是整个溶液的黏度行为，η_{sp} 则意味着已扣除了溶剂分子之间的内摩擦效应。两者关系为：

$$\eta_{sp}=\frac{\eta}{\eta_0}-1=\eta_r-1 \qquad (Ⅱ-26-5)$$

对于高分子溶液，增比黏度 η_{sp} 往往随溶液的浓度 c 的增加而增加。为了便于比较，将单位浓度下所显示出的增比黏度，即 η_{sp}/c 称为比浓黏度；而 $\ln\eta_r/c$ 称为比浓对数黏度。η_r 和 η_{sp} 都是无因次的量。

为了进一步消除高聚物分子之间的内摩擦效应，必须将溶液浓度无限稀释，使得每个高聚物分子彼此相隔极远，其相互干扰可以忽略不计。这时溶液所呈现出的黏度行为基本上反映了高分子与溶剂分子之间的内摩擦。这一黏度的极限值记为：

$$\lim_{c\to 0}\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta] \qquad (\text{Ⅱ}-26-6)$$

$[\eta]$被称为特性黏度，其值与浓度无关。实验证明，当聚合物、溶剂和温度确定以后，$[\eta]$的数值只与高聚物平均相对分子质量 $\overline{M}$ 有关，它们之间的半经验关系可用 Mark Houwink 方程式表示：

$$[\eta]=K\overline{M}^{\alpha} \qquad (\text{Ⅱ}-26-7)$$

式中 K 为比例常数，α 是与分子形状有关的经验常数。它们都与温度、聚合物和溶剂性质有关，在一定的相对分子质量范围内与相对分子质量无关。

K 和 α 的数值，只能通过其他方法确定，例如渗透压法、光散射法等。黏度法只能测定$[\eta]$求算出 $\overline{M}$。

综上所述，溶液黏度的名称、符号及定义可归纳为表Ⅱ－26－1。

表Ⅱ－26－1　溶液黏度的命名

名　　称	符　号　和　定　义
黏度(系数)	η
相对黏度	$\eta_r=\eta/\eta_0$　(η_0为溶剂的黏度)
增比黏度	$\eta_{sp}=\eta_r-1=(\eta-\eta_0)/\eta_0$
比浓黏度	η_{sp}/c
比浓对数黏度	$\ln\eta_r/c$
特性黏度	$[\eta]=(\eta_{sp}/c)_{c\to 0}=(\ln\eta_r/c)_{c\to 0}$

测定液体黏度的方法主要有三类：(1) 用毛细管黏度计测定液体在毛细管里的流出时间；(2) 用落球式黏度计测定圆球在液体里的下落速率；(3) 用旋转式黏度计测定液体与同心轴圆柱体相对转动的情况。进一步讨论可参见技术第六章。

测定高分子的$[\eta]$时，用毛细管黏度计最为方便。当液体在毛细管黏度计内因重力作用而流出时遵守泊肃叶(Poiseuille)定律：

$$\frac{\eta}{\rho}=\frac{\pi hgr^4t}{8lV}-m\frac{V}{8\pi lt} \qquad (\text{Ⅱ}-26-8)$$

式中 ρ 为液体的密度；l 是毛细管长度；r 是毛细管半径；t 是流出时间；h 是流经毛细管液体的平均液柱高度；g 为重力加速度；V 是流经毛细管液体的体积；m 是与仪器的几何形状有关的常数，在 $r/l\ll 1$ 时，可取 $m=1$。

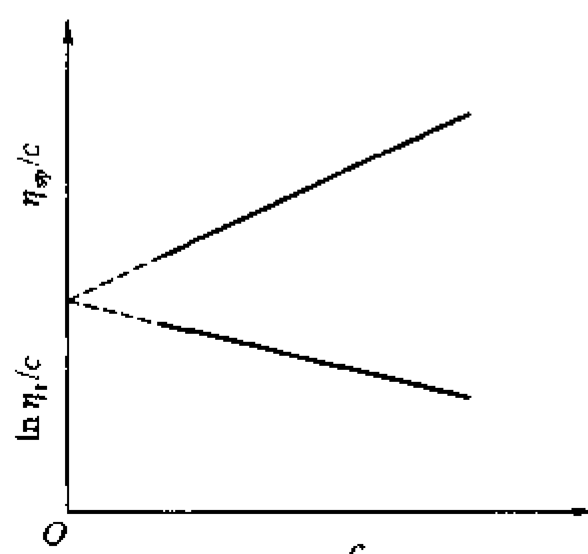
对某一支指定的黏度计而言，令 $\alpha=\frac{\pi ghr^4}{8lV}$，$\beta=\frac{mV}{8\pi l}$，则(Ⅱ－26－8)式可改写为：

$$\frac{\eta}{\rho}=\alpha t-\frac{\beta}{t} \qquad (\text{Ⅱ}-26-9)$$

式中 $\beta<1$，当 $t>100$ s时，等式右边第二项可以忽略。设溶液的密度 ρ 与溶剂密度 ρ_0 近似相等。这样，通过分别测定溶液和溶剂的流出时间 t 和 t_0，就可求算 η_r：

$$\eta_r=\frac{\eta}{\eta_0}=\frac{t}{t_0} \qquad (\text{Ⅱ}-26-10)$$

进而可分别计算得到 η_{sp}、η_{sp}/c 和 $\ln\eta_r/c$ 值。配置一系列不同浓度的溶液分别进行测定，以 η_{sp}/c 和 $\ln\eta_r/c$ 为同一纵坐标，c 为横坐标作图，得两条直线，分别外推到 $c=0$ 处（如图Ⅱ－26－2 所示），其截距即为$[\eta]$，代入（Ⅱ－26－7）式（K，α 已知），即可得到 $\bar{M}$。



图Ⅱ－26－2 外推法求$[\eta]$示意图

Ⅲ. 仪器 试剂

乌氏黏度计	移液管(2 mL,5 mL,10 mL)
恒温水浴	秒表
3 号砂芯漏斗	锥形瓶(100 mL)
吸滤瓶(100 mL)	水抽气泵
烧杯(50 mL)	大号针筒
超声波清洗机	夹子
铁架台	右旋糖苷(分析纯)

Ⅳ. 实验步骤

一、溶液配制

用分析天平准确称取 1.2 g 右旋糖苷样品，倒入预先洗净的 50 mL 烧杯中，加入约 30 mL 蒸馏水，在水浴中加热溶解至溶液完全透明，取出自然冷却至室温，再将溶液移至 50 mL 容量瓶中，并用蒸馏水稀释至刻度。如溶液中有不溶物，则须用预先洗净并烘干的 3 号砂芯漏斗过滤，装入锥形瓶中备用。

二、黏度计的洗涤

先将黏度计放于存有蒸馏水的超声波清洗机中，让蒸馏水灌满黏度计，打开电源清洗5 min；拿出后用热的蒸馏水冲洗，同时用水泵抽滤毛细管使蒸馏水反复流过毛细管部分。容量瓶、移液管也都应仔细洗净。

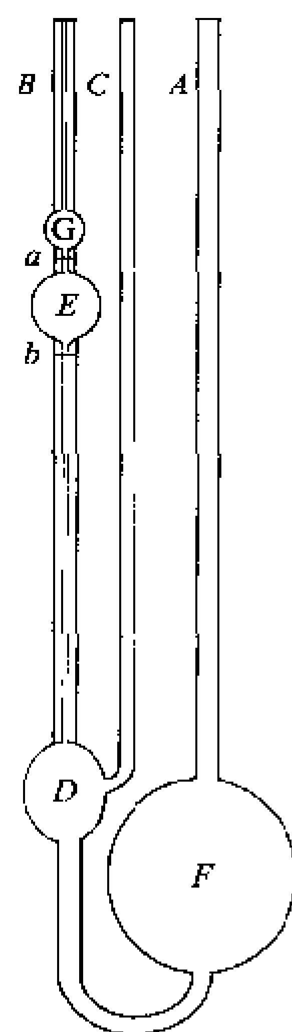
三、溶剂流出时间 t_0的测定

开启恒温水浴和搅拌器电源，调节温度为 25 ℃（或 37 ℃）。先在黏度计的 C 管和B 管的上端套上干燥清洁的橡皮管，在铁架台上调节好黏度计的垂直度和高度，然后将黏度计安放在恒温水浴中（G 球及以下部位应在水浴的液面下）。从 A 管加入 10 ml 左右的蒸馏水，并用夹子夹住 C 管上的橡皮管下端，使其不通大气。在 B 管的橡皮管口用针筒将水从F 球经D 球、毛细管、E 球抽至G 球中部，取下针筒，同时松开 C 管上夹子，使其通大气。此时溶液顺毛细管而流下，当

液面流经刻度 a 线处时，立刻按下秒表开始计时，至 b 处则停止记时。记下液体流经 a，b 之间所需的时间。重复测定三次，偏差应小于 0.2 s，取其平均值，即为 t_0 值。

四、溶液流出时间的测定

取出黏度计，倾去其中的水，加入少量的无水酒精润洗黏度计，连接到水泵上让酒精从毛细管中抽出，然后在烘箱中烘干。同上法安装调节好黏度计，用移液管吸取 10.0 mL 溶液小心注入黏度计内（不要将溶液粘在黏度计的管壁上），在溶液恒温过程中，应用溶液润洗毛细管后再测定溶液的流出时间 t。然后依次分别小心加入 2.0，3.0，5.0，10.0 mL 蒸馏水，按上述方法分别测量不同浓度时的 t 值。每次稀释后都要将溶液在 F 球中充分搅匀（可用针筒打气的方法，但不要将溶液溅到管壁上），然后将稀释液抽洗黏度计的毛细管、E 和 G 球，使黏度计内各处溶液的浓度相等，而且须恒温。



图Ⅱ－26－3　乌[贝洛德]氏黏度计示意图

Ⅴ．数据处理

一、根据不同浓度的溶液测得的相应流出时间分别计算 η_{sp}，η_r，η_{sp}/c 和 $\ln\eta_r/c$，并列表。

二、以 η_{sp}/c 和 $\ln\eta_r/c$ 对 c 作图，得两条直线，外推至 $c=0$ 处，求出 $[\eta]$。

三、将 $[\eta]$ 值代入（Ⅱ－26－7）式，计算 $\bar{M}$。

四、右旋糖苷水溶液的参数，25 ℃：$K=9.22\times10^{-2}\ cm^3\cdot g^{-1}$，$\alpha=0.5$；37 ℃：$K=0.141\ cm^3\cdot g^{-1}$，$\alpha=0.46$。

Ⅵ．评注启示

一、高分子是由小分子单体聚合而成的，高聚物相对分子质量是表征聚合物特性的基本参数之一，相对分子质量不同，高聚物的性能差异很大。所以不同材料、不同的用途对相对分子质量的要求是不同的。测定高聚物的相对分子质量对生产和使用高分子材料具有重要的实际意义。本实验采用的右旋糖苷[即$(C_6H_{10}O_5)_n$]是目前公认的优良血浆代用品之一。它是一种无臭、无味、白色固体物质，易溶于近沸点的热水中，相对分子质量在 $2\sim8\times10^4$ 范围内。

二、溶液的黏度与浓度的关系

图Ⅱ－26－2 中的两条直线一般有以下形式：

1. $$\eta_{sp}/c=[\eta]+a[\eta]^2c \qquad (Ⅱ-26-11)$$

此式也是线形方程，大多数聚合物在较稀的浓度范围内都符合上式。

2. $$\ln\eta_r/c=[\eta]+\left(a-\frac{1}{2}\right)[\eta]^2c+\left(\frac{1}{3}-a\right)[\eta]^3c^2+\cdots \qquad (Ⅱ-26-12)$$

对于（Ⅱ－26－12）式可包括下列三种情况：

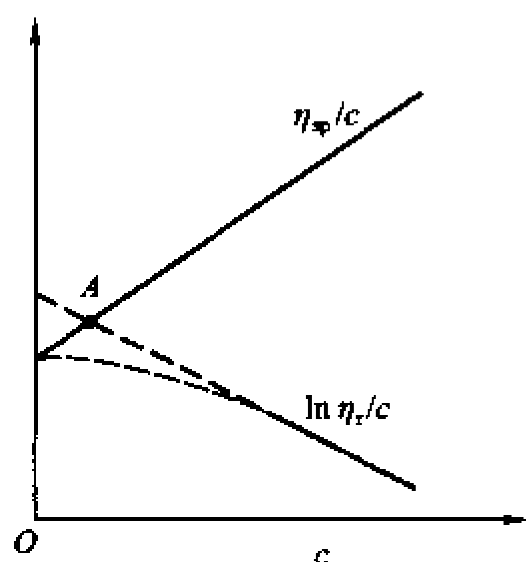
(1) 若 $a=\frac{1}{3}$,且令 $b=\frac{1}{2}-a$,则有

$$\frac{\ln\ \eta_r}{c}=[\eta]-b[\eta]^2c \qquad (Ⅱ-26-13)$$

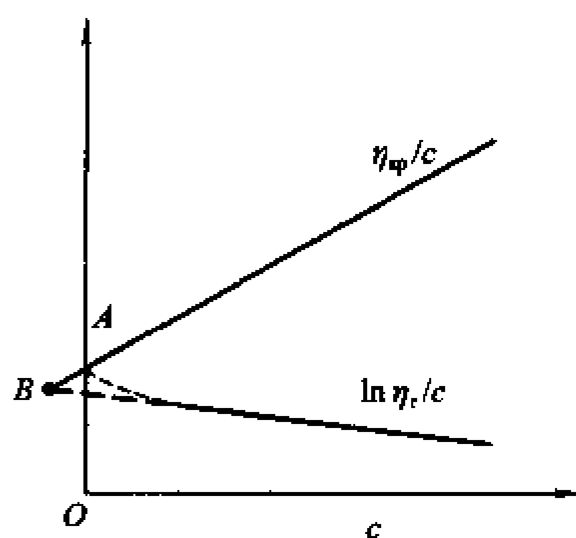
以 $\ln\ \eta_r/c$ 对 c 作图为一直线,其直线斜率为负值,而以 η_{sp}/c 对 c 作图所得的直线斜率为正值,分别进行外推可得到共同的截距$[\eta]$,如图Ⅱ-26-2所示。

(2) 若 $a>\frac{1}{3}$,$\ln\ \eta_r/c-c$ 不呈直线。当浓度较高时,曲线向下弯曲,切线斜率 $b>\left(\frac{1}{2}-a\right)$。切线与 $\eta_{sp}/c-c$ 线在 $c>0$ 处相交于 A 点,两者截距不等,如图Ⅱ-26-4所示。

(3) 当 $a<\frac{1}{3}$时,$\ln\ \eta_r/c-c$ 也不呈直线,但情况与(2)不同。如图Ⅱ-26-5所示。



图Ⅱ-26-4　$a>\frac{1}{3},b>\left(\frac{1}{2}-a\right)$



图Ⅱ-26-5　$a<\frac{1}{3},b<\left(\frac{1}{2}-a\right)$

如果出现(2)和(3)这两种情况,而溶液不太稀时,可取 $\eta_{sp}/c=[\eta]+a[\eta]^2c$ 的截距作为特性黏度较好些。如果溶液浓度太高,图的线性不好,外推不可靠;如果浓度太稀,测得的 t 和 t_0很接近,则 η_{sp}的相对误差比较大。恰当的浓度是使 η_r在 1.2~2.0 之间。

三、上述作图求$[\eta]$的方法称为稀释法或外推法,结果较为可靠。但在实际工作中,往往由于试样少,或要测定大量同品种的试样,为了简化操作,可采用"一点法",即在一个浓度下测定 η_{sp},直接计算出$[\eta]$值。"一点法"的使用必须事先用外推法测出所用体系的 a,b 值,并且假定:$a=\frac{1}{3}$和 $a+b=\frac{1}{2}$,则由(Ⅱ-26-11)和(Ⅱ-26-13)式可得

$$[\eta]=\frac{[2(\eta_{sp}-\ln\ \eta_r)]^{\frac{1}{2}}}{c} \qquad (Ⅱ-26-14)$$

或者

$$[\eta]=\left(\eta_{sp}+\frac{a}{b}\ln\ \eta_r\right)\Big/\left(1+\frac{a}{b}\right)c \qquad (Ⅱ-26-15)$$

Ⅵ. 提问思考

一、乌氏黏度计中的支管 C 有什么作用? 除去支管 C 是否仍可以测黏度?

二、评价黏度法测定高聚物相对分子质量的优缺点，指出影响准确测定结果的因素。

Ⅷ. 参考资料

1 钱人元.高聚物分子量的测定.北京:科学出版社,1958

2 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理.上海:复旦大学出版社,1982.127～132

3 Daniels F, Alberty R A, Williams J W, Cornwell C D, Bender P, Harman J E. Expeimental Physical Chemistry. 7th edn. New York: McGraw-Hill, Inc, 1975.329

实验二十七 电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度

Ⅰ. 目的要求

一、了解表面活性剂的特性及胶束形成原理；

二、掌握电导率仪的使用方法；

三、用电导法测定十二烷基硫酸钠的临界胶束浓度。

Ⅱ. 基本原理

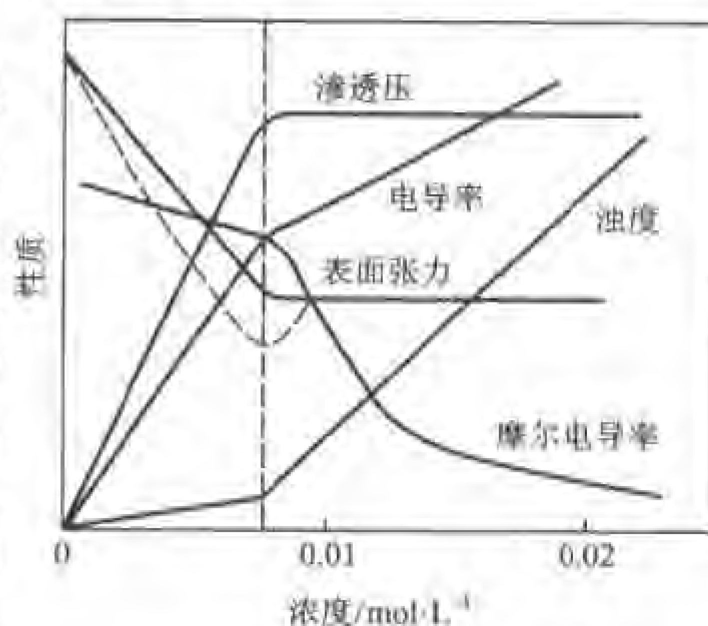
由具有明显"两亲"性质的分子组成的物质称为表面活性剂。这一类分子既含有亲油的足够长的(大于10个碳原子)烃基，又含有亲水的极性基团(离子化的)。如肥皂和各种合成洗涤剂等。表面活性剂分子都是由极性和非极性两部分组成的，若按离子的类型分类，可分为三大类：

1. 阴离子型表面活性剂：如羧酸盐(肥皂，$C_{17}H_{35}COONa$)，烷基硫酸盐(十二烷基硫酸钠，$CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$)，烷基磺酸盐(十二烷基苯磺酸钠，$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_5SO_3Na$)等。

2. 阳离子型表面活性剂：主要是胺盐，如十二烷基二甲基叔胺($RN(CH_3)_2HCl$)和十二烷基二甲基氯化胺($RN(CH_3)_2Cl$)。

3. 非离子型表面活性剂：如聚氧乙烯类($R—O—(CH_2CH_2O)_nH$)。

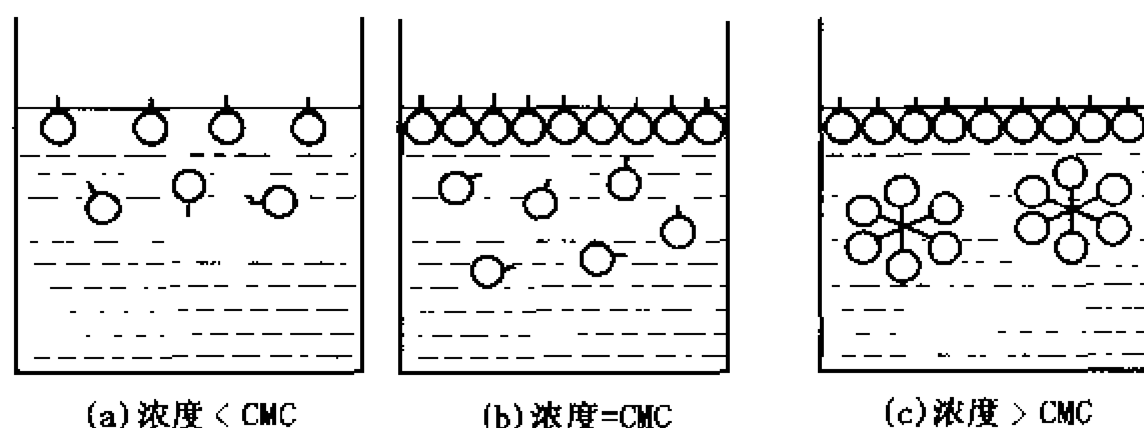
表面活性剂溶入水中后，在低浓度时呈分子状态，并且三三两两互相把亲油基团聚拢而分散在水中。当溶液浓度增加到一定程度时，许多表面活性物质的分子立刻结合成很大的集团，形成"胶束"。以胶束形式存在于水中的表面活性物质是比较稳定的。表面活性物质在水中形成胶束所需的最低浓度称为临界胶束浓度，以CMC(critical micelle concentration)表示。在CMC点上，由于溶液的结构改变导致其物理及化学性质(如表面张力、电导、渗透压、浊度、光学性质等)与浓度的关系曲线出现明显转折，如图Ⅱ-27-1所示。这个现象是测定CMC的实验依据，也是表面活性剂的一个重要特征。



图Ⅱ-27-1 25 ℃时十二烷基硫酸钠水溶液的物理性质和浓度的关系

这种特征行为可用生成分子聚集体或胶束来说明，

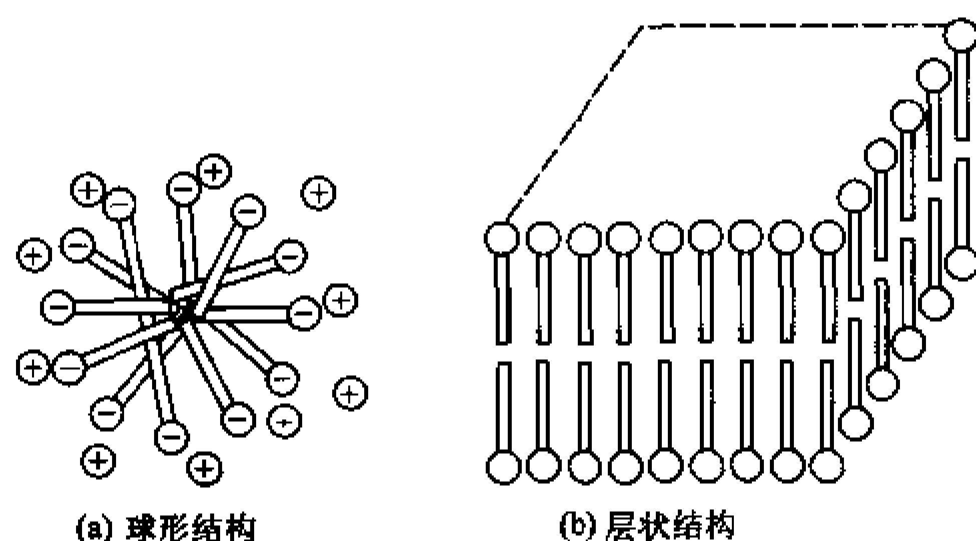
如图Ⅱ－27－2所示，当表面活性剂溶于水中后，不但定向地吸附在水溶液表面，而且达到一定浓度时还会在溶液中发生定向排列而形成胶束，表面活性剂为了使自己成为溶液中的稳定分子，有可能采取两种途径：一是把亲水基留在水中，亲油基伸向油相或空气；二是让表面活性剂的亲油基团相互靠在一起，以减少亲油基与水的接触面积。前者就是表面活性剂分子吸附在界面上，其结果是降低界面张力，形成定向排列的单分子膜，后者就形成了胶束。由于胶束的亲水基方向朝外，与水分子相互吸引，使表面活性剂能稳定地溶于水中。



图Ⅱ－27－2　胶束形成过程示意图

随着表面活性剂在溶液中浓度的增长，球形胶束还可能转变成棒形胶束，以至层状胶束。如图Ⅱ－27－3所示。后者可用来制作液晶，它具有各向异性的性质。

本实验利用DDS－6700型电导率仪测定不同浓度的十二烷基硫酸钠水溶液的电导率（或摩尔电导率），并作电导率（或摩尔电导率）与浓度的关系图，从图中的转折点即可求得临界胶束浓度。



图Ⅱ－27－3　胶束的球形结构和层状结构示意图

Ⅲ. 仪器　试剂

DDS－6700型电导率仪	容量瓶（100 mL）
DJS－1 A型铂黑电极	氯化钾（分析纯）
十二烷基硫酸钠（分析纯）	容量瓶（1000 mL）
恒温水浴	试管（大）

Ⅳ. 实验步骤

一、用电导水或重蒸馏水准确配置 0.01 mol·L^{-1}的 KCl 标准溶液。

二、取十二烷基硫酸钠在 80 ℃烘干 3 h,用电导水或重蒸馏水分别准确配制 0.002,0.004,0.006,0.007,0.008,0.009,0.010,0.012,0.014,0.016,0.018,0.020 mol·L^{-1}的十二烷基硫酸钠溶液各 100 mL。

二、开通电导率仪和恒温水浴的电源预热 20 min。调节恒温水浴温度至 25 ℃或其他合适的温度。

四、用蒸馏水洗净试管和电极。在恒定温度下用 0.01 mol·L^{-1}KCl 标准溶液标定电极的电导池常数。

五、用电导率仪从稀到浓分别测定上述各溶液的电导率。用后一个溶液荡洗存放过前一个溶液的电导电极和容器 3 次以上,各溶液测定前必须恒温 10 min,每个溶液的电导率读数 3 次,取平均值。电导率仪的使用方法请参阅技术第二章。

六、列表记录各溶液对应的电导率或摩尔电导率。

七、实验结束后用蒸馏水洗净试管和电极,并且测量所用水的电导率。

Ⅴ. 数据处理

作出电导率(或摩尔电导率)与浓度的关系图,从图中转折点处找出临界胶束浓度。

文献值:40℃ ,$C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的 CMC 为 8.7×10^{-3} mol/L。

Ⅵ. 评注启示

表面活性剂的渗透、润湿、乳化、去污、分散、增溶和起泡作用等基本原理被广泛应用于石油、煤炭、机械、化学、冶金材料及轻工业、农业生产中。研究表面活性剂溶液的物理化学性质——表面性质(吸附)和内部性质(胶束形成)有着重要意义。而临界胶束浓度可以作为表面活性剂的表面活性的一种量度。因为 CMC 越小,则表示该表面活性剂形成胶束所需浓度越低,达到表面(界面)饱和吸附的浓度也越低。因而改变表面性质起到润湿、乳化、增溶和起泡等作用所需的浓度也越低。此外,临界胶束浓度又是表面活性剂溶液性质发生显著变化的一个“分水岭”。因此表面活性剂的大量研究工作都与各种体系中的 CMC 测定有关。

测定 CMC 的方法很多,常用的有表面张力法、电导法、染料法、增溶作用法和光散射法等。这些方法,原则上都是从溶液的物理化学性质随浓度变化关系出发求得。其中表面张力法和电导法比较简便准确。表面张力法除了可求得 CMC 之外,还可以求出表面吸附等温线。此法还有一优点,就是无论对于高表面活性还是低表面活性的表面活性剂,其 CMC 的测定都具有相似的灵敏度,此法不受无机盐的干扰,也适合于非离子型表面活性剂的测定。电导法是个经典方法,简便可靠。但只限于离子型表面活性剂,此法对子有较高活性的表面活性剂准确性较高,但过量无机盐存在会降低测定灵敏度,因此配制溶液应该用电导水。

Ⅶ. 提问思考

一、若要知道所测得的临界胶束浓度是否准确,可用什么实验方法验证之?

二、溶解的表面活性剂分子与胶束之间的平衡同温度和浓度有关，其关系式可表示为：

$$\frac{\mathrm{d}\ln c_{\mathrm{CMC}}}{\mathrm{d}T}=-\frac{\Delta H}{2RT^{2}}$$

试问如何测出其热效应 ΔH 值？

三、非离子型表面活性剂能否用本实验方法测定临界胶束浓度？为什么？若不能，则可用何种方法测定？

Ⅷ. 参考资料

1 肖 D J 著. 胶体与表面化学导论. 第三版. 张中路，张仁佑译. 北京：化学工业出版社，1989. 83

2 ［苏］И C 拉普洛夫著. 胶体化学实验. 陈宗琪，张春光，袁云龙译. 济南：山东大学出版社，1987. 237～243

3 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京：北京大学出版社，1984. 161－169

实验二十八 BET 容量法测定固体的比表面积

Ⅰ. 目的要求

一、用 BET 容量法测定微球硅胶的比表面积；

二、了解 BET 多分子层吸附理论的基本假设和 BET 容量法测量固体比表面积的基本原理；

三、掌握 Micrometric ASAP2000 物理吸附仪的工作原理和使用方法。

Ⅱ. 基本原理

暴露于气体中的固体，其表面上的气体分子浓度会高于气相中的浓度，这种气体分子在相界面上自动聚集的现象称为吸附。通常把起吸附作用的物质叫做吸附剂，被吸附剂吸附的物质叫做吸附质。

按照吸附质和吸附剂相互作用的性质，可分为物理和化学两类吸附。化学吸附时，吸附质和吸附剂之间发生电子转移；物理吸附时不发生电子转移，吸附质分子依靠范德华（van der Waals）力作用而吸附在吸附剂表面上。这两种吸附的差别列于表Ⅱ－28－1。

表Ⅱ－28－1　化学吸附和物理吸附的比较

吸附类型 性质	物理吸附	化学吸附
吸附热	约 $10^{2}-10^{3}$ J	接近化学键生成热，$10^{3}\sim10^{5}$ J
吸附温度	低	高
活化能	几乎不需要活化能	需要相当高的活化能
吸附层	单层、多层	单层
吸附平衡	快	慢
可逆性	可逆	不可逆

固体物质的比表面积大小和孔径分布情况，是评选催化剂、了解固体表面性质和研究电极性

质的重要参数，而固体物质的宏观结构性质的测定，是以物理吸附为基础的。

固体物质的比表面积，是指 1 g 固体所具有的总表面积，包括外表面和内表面。显然，如果 1 g吸附剂内外表面形成完整的单分子吸附层就达到饱和，那么只要将该饱和吸附量（吸附质分子数）乘以每个分子在吸附剂上占据的面积，就可以求得吸附剂的比表面。朗谬尔（Langmuir）于 1916 年提出的吸附理论，就是建立在单分子吸附层假设上的。

然而，大量事实表明，大多数物理吸附不是单分子层吸附。1938 年，勃鲁瑙尔（Brunauer）、爱默特（Emmett）和泰勒（Teller）（简称 BET）等三人将朗谬尔吸附理论推广到多分子层吸附现象，建立了 BET 多分子层吸附理论。其基本假设是：固体表面是均匀的；吸附质与吸附剂之间的作用力是范德华力，吸附质分子之间的作用力也是范德华力，所以当气相中的吸附质分子被吸附在固体表面上之后，它们还可能从气相中吸附其同类分子，因而吸附是多层的。但被吸附在同一层的吸附质分子之间相互无作用；吸附平衡是吸附与解吸的动态平衡；第二层及其以后各层分子的吸附热等于气体的液化热。根据这些假设，推导得如下 BET 方程：

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_s} \qquad (\text{II}-28-1)$$

式中 p 为平衡压力，p_s是吸附平衡温度下吸附质的饱和蒸气压，V 为平衡时的吸附量（以标准状况毫升计），V_m为单分子层饱和吸附所需的气体量（以标准状况毫升计），C 为与温度、吸附热和液化热有关的常数。

通过实验可以测量一系列的 p 和 V，以 $p/V(p_s - p)$ 对 p/p_s作图得一直线，其斜率为 $(C-1)/V_m C$，截距为 $1/V_m C$，由斜率和截距数据可算出 V_m。若知道一个吸附质分子的截面积，则可根据下式算出吸附剂的比表面积

$$A = \frac{V_m \cdot L \cdot \sigma_A}{22\,400 \cdot W} \qquad (\text{II}-28-2)$$

式中 L 为阿伏加德罗常数，σ_A为一个吸附质分子的截面积，W 为吸附剂量（g），22 400 为标准状况下 1 mol 气体的体积（mL）。

根据爱默特和勃鲁瑙尔建议，σ_A可按以下公式计算

$$\sigma_A = 4 \times 0.866 \left(\frac{M}{4\sqrt{2} \cdot L \cdot \rho} \right)^{2/3} \qquad (\text{II}-28-3)$$

式中 M 为吸附质的摩尔质量，ρ 为实验温度下吸附质的液体密度。

本实验以 N_2 为吸附质，在 78 K 时其截面积 σ_A 取 16.2×10^{-20} m^2。将此数值代入式（II－28－2），可得：

$$A = 4.36 \frac{V_m}{W} \qquad (\text{II}-28-4)$$

BET 公式的适用范围是相对压力 p/p_s在 0.05～0.35 之间，因而实验时气体的引入量应控制在该范围内。由于 BET 方法在计算时需假定吸附质分子的截面积，因此严格地说，该方法只能说是相对方法。本实验达到的精度一般可在 ±5% 之内。

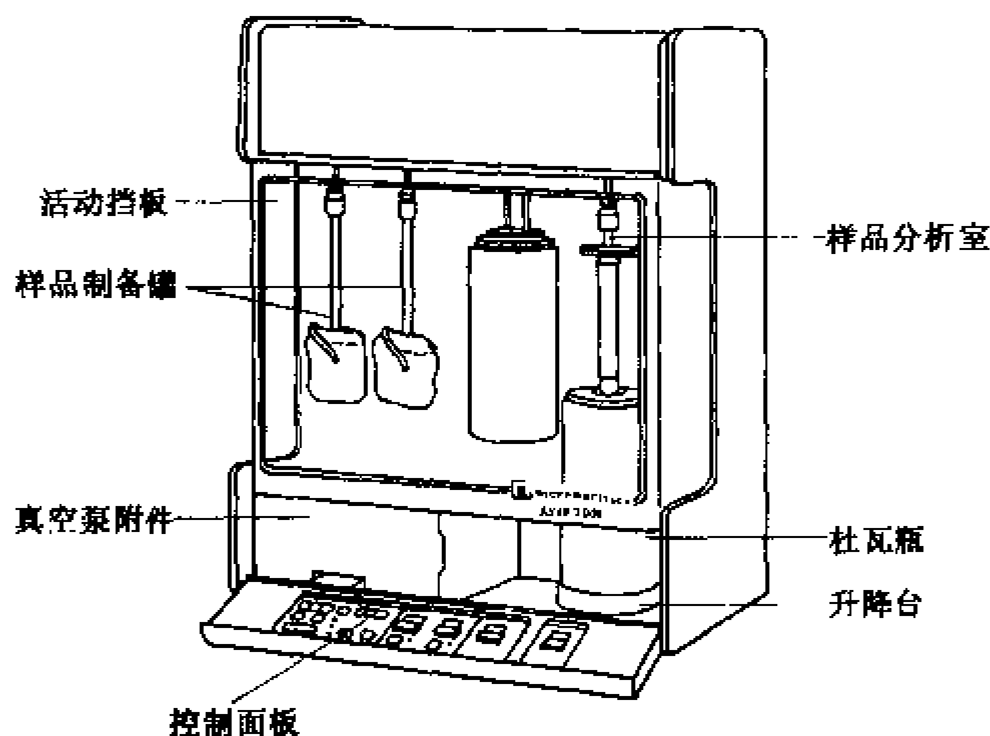
BET 容量法适用的测量范围为 1～1500 $m^2 \cdot g^{-1}$，作为基础物理化学实验，最好选择其比表面积为 100～1000 $m^2 \cdot g^{-1}$的固体样品。在测定之前，需将吸附剂表面上原已吸附的气体或蒸气分子除去，否则会影响比表面积的测定结果。这个脱附过程，在催化实验中又称为活化。活化的

温度和时间，因吸附剂的性质而异。本实验选用微球硅胶为吸附剂，活化温度 150 ℃，活化时间约 1 h，系统压力≤10^{-2} Pa。

Ⅲ. 仪器　试剂

Micrometric ASAP2000 全自动物理吸附仪（参见图Ⅱ－28－1）

微球硅胶、高纯氮、液氮、氦气



图Ⅱ－28－1　BET 吸附测定装置示意图

Ⅳ. 实验步骤

一、样品的称量

取一个干净的样品管，在电子天平上准确称其质量，加入 0.2～0.3 g 微球硅胶，再称质量（粗称）。

二、样品的活化

将样品管接到仪器的活化口，打开“slow”抽空键，待真空指示读数低于 600，将“slow”抽空键切换成“fast”抽空键，并加上加热袋，打开加热键（温度设为 150 ℃），保持 1～2 h。

三、测量文件的设定

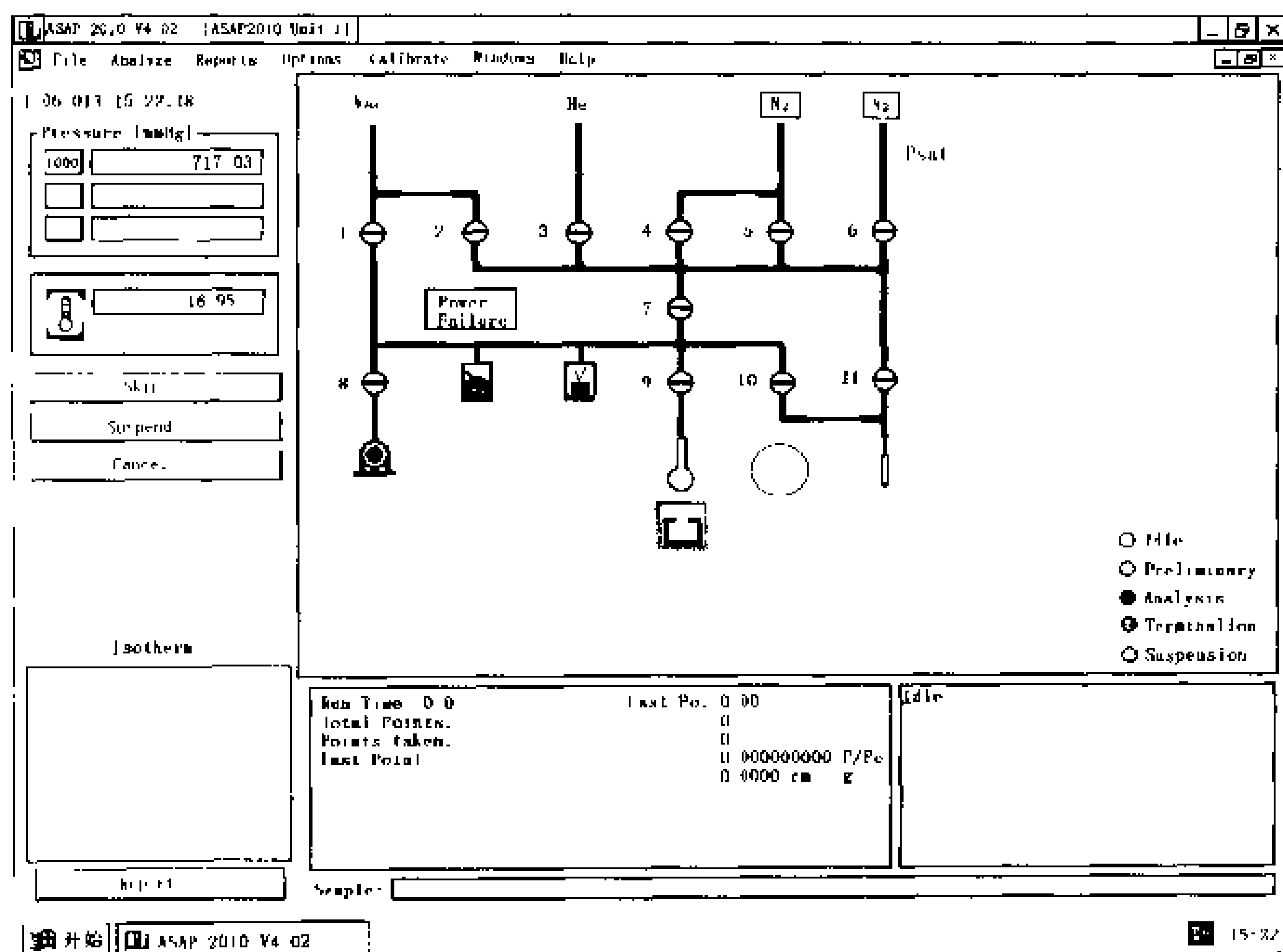
1. 打开计算机上 ASAP 的应用程序（见图Ⅱ－28－2），点击主菜单上 File 键，选择 Open，Sample information（或直接点击 F2 键），出现一个对话框。

2. 设置新文件时，两次敲击 Enter 键，然后输入样品的名称、质量，选择分析的方法与条件，选择测量的报告；点击 Save 键保存，点击 Close 键退出。

3. 点击主菜单上 Analyze 键，选择新设置的文件，点击 OK 键开始分析。

四、样品质量的校正

待测试结束后，取下样品管并在电子天平上准确称取其质量，计算出样品的最终质量，进入 Sample information 进行质量校正。



图Ⅱ-28-2　应用程序版面示意图

五、测试报告

点击主菜单上 Reports 键,选择 Start reports(或直接点击 F8 键),选择所测试文件的名称,点击 OK 键出现测试报告,点击 Print 键即可打印结果。

Ⅴ. 数据处理

从测量得到的一系列对应的吸附量 V 和平衡压力 p 的数据,作出 $p/V(p_s-p)$ 对 p/p_s 的直线图,由直线的斜率和截距算出单分子层饱和吸附量 V_m,代入式(Ⅱ-28-4)可求得微球硅胶的比表面积,结果可与计算机得出的结果进行比较。

Ⅵ. 评注启示

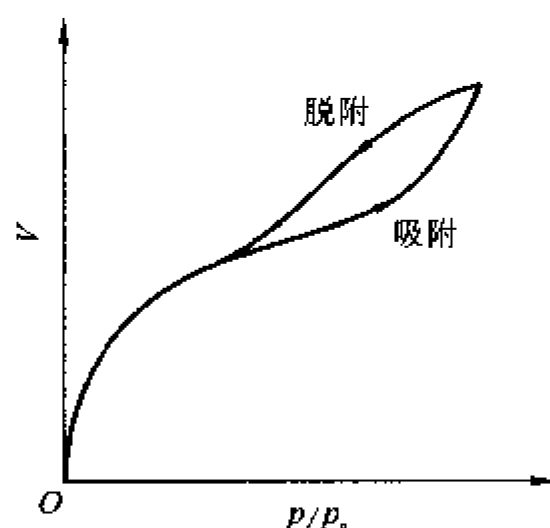
一、本实验的微球硅胶表面,存在着大小不等的孔隙。实验时,微球硅胶在液氮的温度下吸附氮分子,如果将所测得的吸附量 V 对吸附平衡压力 p 作图,就得到了微球硅胶在液氮温度下的吸附等温线 $V=f(p)$。实际上根据吸附等温线的形状,可以定性地估计吸附剂孔结构的状况。如果扩大测量吸附的平衡压力范围,也就是 p/p_s 大于 0.35,那么从吸附等温线的中比压和高比压(即 p/p_s 较高)部分,能分别求出微球硅胶的孔径分布和孔体积。

在物理吸附中,脱附等温线和吸附等温线在高比压部分常常不能吻合而出现所谓的滞后圈(如图Ⅱ-28-3)。通常认为,滞后现象是由多孔结构造成的,而且大多数情况下脱附的热力学平衡更完全,所以常用脱附等温线计算孔径分布。

计算时可近似采用开尔文方程式，该公式表示蒸气凝结所需压力与孔半径的关系是

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{-2\sigma V \cos\theta}{rRT} \qquad (\text{Ⅱ}-28-5)$$

式中 σ 为凝聚态吸附质的表面张力；V 为吸附质液体的摩尔体积；r 为孔半径；θ 为凝聚态吸附质和吸附剂的接触角；R 为摩尔气体常数；T 为热力学温度。



图Ⅱ-28-3 脱附与吸附等温线滞后现象示意图

应用开尔文公式需假设：(1) 孔为圆筒型；(2) 液氮在各种大小孔中的表面张力均相同；(3) 计算的 r 可称为临界半径 r_k，它并不是真实半径，真实半径 $r_p = r_k + t$，t 为吸附层厚度(单位：10^{-10} m)。

对于氮的吸附，t 可由下式(海耳赛方程)计算：

$$t = 4.3\left[\frac{5}{\ln \frac{p}{p_s}}\right]^{1/3} \qquad (\text{Ⅱ}-28-6)$$

假设 $\cos\theta = 1$，与 p/p_s 相应的 r_p 可从表Ⅱ-28-2 查得。

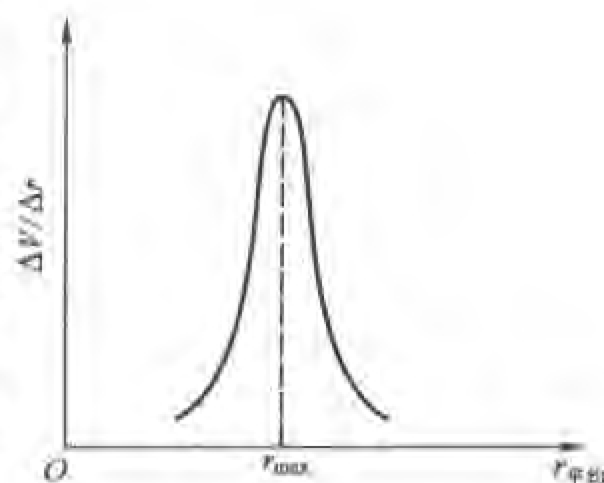
表Ⅱ-28-2 与 p/p_s 相应的 r_p 值

p/p_s	$r_p/10^{-10}$m	p/p_s	$r_p/10^{-10}$m	p/p_s	$r_p/10^{-10}$m	p/p_s	$r_p/10^{-10}$m
0.9810	525	0.9592	250	0.9305	150	0.8655	80
0.9800	500	0.9574	240	0.9280	145	0.8560	75
0.9790	475	0.9534	220	0.9253	140	0.8452	70
0.9778	450	0.9511	210	0.9224	135	0.8316	65
0.9764	425	0.9485	200	0.9192	130	0.8180	60
0.9749	400	0.9472	195	0.9158	125	0.8000	55
0.9732	375	0.9458	190	0.9122	120	0.7800	50
0.9712	350	0.9442	185	0.9080	115	0.7545	45
0.9689	325	0.9425	180	0.9036	110	0.7226	40
0.9660	300	0.9408	175	0.8989	105	0.6825	35
0.9650	290	0.9390	170	0.8938	100	0.6280	30
0.9637	280	0.9371	165	0.8837	95	0.5550	25
0.9623	270	0.9350	160	0.8812	90	0.4525	20
0.9608	260	0.9328	155	0.8783	85	0.3080	15

从实验数据可作出吸附量随孔径变化的关系图，即 dV/dr 与 r 关系图(见图Ⅱ-28-4)，称为微分孔径分布曲线。它表示随着孔的半径增大时吸附量变化的规律。曲线的最大值表示半径

为 r_{max} 的孔在固体表面所占的比例最大，所以 r_{max} 也称为最概然半径。在实际工作中也可用数字百分比来表示孔的大小的分布。

利用 Micrometric ASAP2000 全自动物理吸附仪可得样品的孔径分布曲线。



图Ⅱ－28－4　微分孔径分布曲线

二、BET 多分子层吸附理论的基本假设，使 BET 公式只适用于相对压力 p/p_s（或称比压）在 0.05～0.35 之间的范围。因为在低压下，表面的不均匀性突出，各个部分的吸附热也不相同，建立不起多层物理吸附模型。在高压下，吸附分子之间有作用，脱附时彼此有影响，多孔性吸附剂还可能有毛细管作用，使吸附质气体分子在毛细管内凝结，所以也不符合多层物理吸附模型。

三、死体积通常用氦气进行测量，因为在低温条件下氦气不会被吸附剂所吸附。但氦气的来源比较困难，价格又昂贵，因此当氢气对某些吸附剂几乎为惰性时，也可采用氢气来测量死体积，但要校正氢气测量死体积所带来的偏差。如果样品管内不放置吸附剂，也可直接用氮气测量系统的死体积，此时空样品管外应套上盛有液氮的保温瓶，使测量条件与测吸附量（此时样品管内装有吸附剂）时完全一样。

Ⅶ．提问思考

一、为什么要测量死体积，试比较用氦气、氢气或氮气测量死体积的优缺点。

二、测量吸附量时，吸附平衡的建立需要有足够的时间，如何判断吸附已达到平衡？如果吸附平衡尚未达到，就测量吸附量和系统压力，对测量结果将有什么影响？

三、若用 Langmuir 方法处理测量得到的数据，样品的比表面偏大还是偏小？

Ⅷ．参考资料

1　顾惕人．BET 法测定固体的比表面．化学通报，1963(3)：1

2　John M 怀特著，物理化学实验．钱三鸿，吕颐康译．北京：人民教育出版社，1982．255

3　Brunauer S, Emmett P H, Teller B. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Amer Chem Soc*, 1938(60)：309

实验二十九　非牛顿型流体流变曲线的绘制

Ⅰ．目的要求

一、了解牛顿型流体与非牛顿型流体的力学特性；

二、熟悉旋转式黏度计的结构特点及其使用方法；

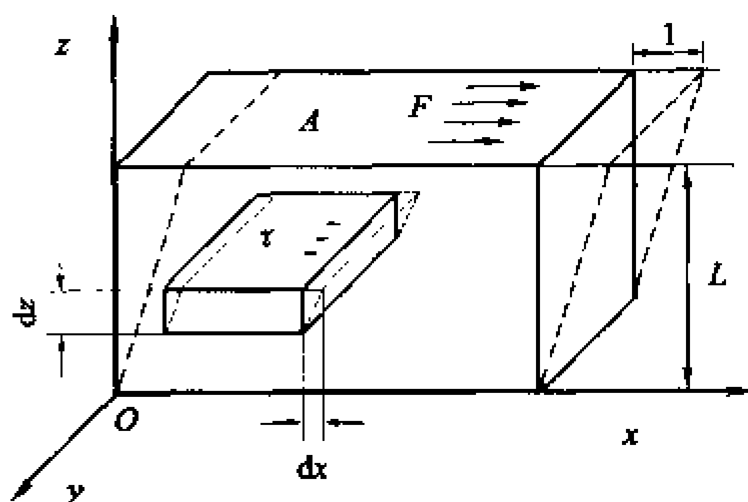
三、分别测定牙膏和淀粉的黏度，并绘制流变曲线。

Ⅰ. 基本原理

一、牛顿黏度定律

流变学是研究物质形变性质的科学，其任务是寻求物质在受外力的作用下所表现的应变规律，即研究剪切应力、切变速率和时间三者之间的相互关系。同时，还研究物质的结构组成与流变参数（黏度、弹性、强度等）的关系。

液体流动时，可以把整体设想成是由无数个相互紧挨着的流动层面组成的。由于各层面的流速不同，故液层之间存在着相对运动，流动快的液层将对较慢的液层施以拉力，而后者则对前者施以阻力，这种力称为内摩擦力 F（又称黏滞力）。当一物体受该力作用时，以平行六面体形式剪切形变（见图Ⅱ－29－1），力 F 加在六面体的上沿，面积为 A，其方向与液层相垂直，即与液层切面相一致，故又称剪切力。模型中任一体积单元的相对形变：$D = dx/dz$，与整个模型的变形 $D = l/L$ 是一样的，其表达式为：



图Ⅱ－29－1 剪切形变图

$$F = \eta AD \qquad (Ⅱ-29-1)$$

式中剪切力 F 的单位为 N（牛顿）；A 的单位为 m^2；D 为液层法线（切线）方向的速度梯度，即剪切速率，单位为 s^{-1}；比例系数 η 称为流体的动力黏度系数，或简称黏度，其单位为 $Nm^{-2}/s^{-1} = Pa \cdot s$。实际上，

$$\eta = \frac{F/A}{D} = \frac{\tau}{D} \qquad (Ⅱ-29-2)$$

式中 τ 为作用在单位面积上的力，称为剪切应力，即

$$\tau = F/A = \eta D \qquad (Ⅱ-29-3)$$

上式即为牛顿黏度定律的表达式。

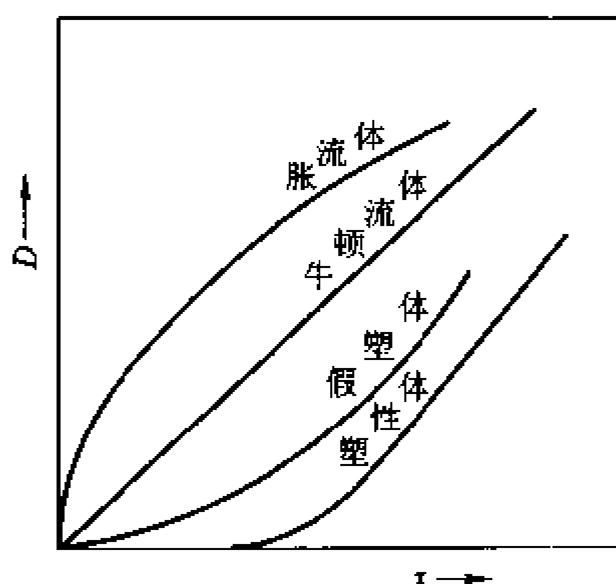
二、牛顿型和非牛顿型流体

液体的流动是一种极为复杂的现象，黏度是液体在层流时流变性质的主要特征。黏度的大小不仅与流体的化学、物理性质及其温度有关，还与流动时所受的作用力大小有关。在一定温度下和较宽的剪切速率范围内，黏度值保持恒定的称为牛顿型流体，如水、常用溶剂、低分子溶液和某些高分子的稀溶液等。而当一种液体的黏度值随剪切应力或剪切速率的变化面改变时，则称

为非牛顿型流体，如高分子熔融体、涂料、油漆、油墨、浆糊及许多树脂流体等均属非牛顿型流体。非牛顿型流体的 τ/D 比值已不再维持恒定，但仍称为表观黏度，常以 η_a 表示。

三、流变特性曲线

实际流体中，属于非牛顿型的居多，所以通过测定不同剪切速率时的表观黏度来研究流体的特性就显得十分重要。所谓流变曲线就是一些用来表征流体特性的曲线，图Ⅱ－29－2 所示的即为流体剪切应力随剪切速率改变而变化的流变曲线。从图中可见，牛顿流体的流变特性是一条过原点的直线，而非牛顿流体的流变特性则是曲线或不过原点的线。常见的流变曲线还有黏度与剪切速率、黏度或剪切应力与温度之间的关系曲线等。



图Ⅱ－29－2　流体的流变特性

四、NXS－11A 型旋转黏度计工作原理和仪器常数

本实验采用 NXS－11A 型旋转黏度计测量流体的流变曲线。该仪器用一个步进电机作驱动，采用同轴圆筒上旋式结构的工作原理，外筒固定，内筒旋转，被测物料充满在两个圆筒之间。当电机带动内筒旋转时，内筒表面受到被测物料的作用，而内筒又与电机的转子同时旋转，转子也受到了同样的力矩；此力矩传给可动框架并使其偏转，当偏转到某一角度使测量弹簧的力矩和这力矩相等时达到平衡，此时的偏角由刻度盘上直接读出，刻度盘的指示与黏度成正比。

该仪器配有五种测量系统，可根据不同的测量对象选用。本实验采用 B 和 C 测量系统，系统的规格参见表Ⅱ－29－1。仪器提供 15 种不同的转速，变速时只需调节“速度”旋钮即可。其刻度与转速关系参见表Ⅱ－29－2。表Ⅱ－29－2 中还列出了仪器的各类常数。

表Ⅱ－29－1　测量系统尺寸表

测量系统	B	C
外筒内径/cm	4	2
内筒外径/cm	3.177	1.460
内筒高度/cm	5	3
试样用量/mL	60	9

表Ⅱ-29-2 仪器常数表

测量系统	转速档	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	转速(n)/$r \cdot min^{-1}$	5.6	7.6	10	13	18	28	38	50	65	90	112	152	200	260	360
	角速度(ω)/s^{-1}	0.5864	0.7958	1.047	1.361	1.885	2.932	3.979	5.236	6.807	9.425	11.73	15.92	20.94	27.23	37.70
B	剪切速率(D)/s^{-1}	3.178	4.313	5.675	7.378	10.22	15.89	21.57	28.38	36.89	51.08	63.56	86.28	113.5	147.6	204.3
	仪器常数(K)/mPa·s/格	178.6	131.6	100.0	76.92	55.56	35.71	26.32	20.00	15.38	11.11	8.929	6.579	5.000	3.846	2.778
	转角常数(Z)/Pa/格	0.5675														
C	剪切速率(D)/s^{-1}	2.509	3.406	4.481	5.825	8.066	12.25	17.03	22.41	29.13	40.33	50.19	68.11	89.62	116.5	163.1
	仪器常数(K)/mPa·s/格	1.786	1.316	1.000	0.7692	0.5556	0.3658	0.2632	0.2000	0.1538	0.1111	0.089 29	0.065 79	0.050 00	0.038 46	0.027 47
	转角常数(Z)/Pa/格	4.481														

Ⅲ. 仪器　试剂

NXS－11A 型旋转黏度计	超级恒温水浴
烧杯	螺丝刀
牙膏	玻璃搅棒
淀粉	加热电炉

Ⅳ. 实验步骤

一、准备工作

1. 用水洗干净不锈钢内筒和外筒，并用蒸馏水冲洗，而后用滤纸擦干，将外筒底座密封固紧，然后把 C 系统的外筒放入保温筒中的密封垫上并用螺母旋紧，要求打开恒温水浴的水泵后保温筒连接处不得有漏水现象。

2. 将 8 mL 左右的牙膏挤在小烧杯中，加 2 mL 左右的蒸馏水搅拌均匀，然后将牙膏流体加入 C 系统的外筒中。

3. 仪器测量头外壳中部有一个标有"工作"、"制动"的标牌和一个可转动的旋钮，在安装、调试仪器时及测量结束后必须将旋钮上的红点扭至"制动"位置，只有在测量时红点才扭至"工作"状态。

4. 将 C 系统的内筒上有槽的一方对准测量头连轴套上的紧定螺钉位置，并轻轻插入连轴套中，此时应用另一只手拿住连轴套，以避免测量头受到较大的力，然后用螺丝刀旋紧紧定螺钉。轻拽内筒以确定已固紧。

5. 将上好内筒的测量头垂直地插入外筒中，到位后用螺套固定。也可让测量头装在支架上，而手持保温筒及外筒向上套上测量头再用螺套固定。但需注意：无论用何种方式安装，装好后均应松开立柱上的夹持器以避免测量头手把处承受恒温水套的重量而导致损坏。

6. 检查牙膏溶液的量，被测物必须完全浸没转子的工作高度，一般需有少量被测物溢入转子上部之凹槽中为宜。

二、测量

1. 实验首先在室温下进行，先打开恒温水浴的循环泵(注意连接处不得有漏水现象)。

2. 接通电机电源，将仪器测量头外壳中部旋钮扭至"工作"状态，然后将速度调节开关由"0"逐渐增加，仪器读数随即发生改变，读取刻度数并记下相应的转速位值(记录格式可参见表Ⅱ－29－3)。通常控制读数在 20～95 格的范围内(低于 20 格的数仅供参考)，测定完毕后将速度调节开关拨到"0"，并将仪器测量头外壳中部旋钮扭至"制动"状态。

3. 将恒温槽的温度调至比室温高 5 ℃的温度，在搅拌下待完全恒温后再按上述步骤测定，依次每增加 5 ℃测定一套数据，共测定五个温度下的数据。

4. 按照上述步骤调换 B 系统。调换时需注意不要让保温筒中的水溢出。

5. 称取 5.5 g 淀粉，加 80 mL 蒸馏水充分搅匀，然后在电炉上加热，加热时须不断搅拌以免烧糊，待具有一定粘性时停止加热，冷却后放于 B 系统中测量。同样测定五个温度下的数据，其温度应高于测定牙膏时的。

6. 实验结束后，关闭电源，拆除测量系统，洗干净内、外筒。

表Ⅱ－29－3　数据记录格式

测量系统	转角常数(Z)	温度(T)
转速档		
刻度读数 α(格)		
剪切应力 $\tau(=Z\times\alpha)$		
速率梯度 D		
表观黏度 η_a		

Ⅴ. 数据处理

一、从表Ⅱ－29－2中查出响应的转角常数 Z 和 D 值填入表Ⅱ－29－3；根据公式 $\tau=Z\times\alpha$ 计算出各转速时的剪切应力 τ；再根据公式 $\eta_a=K\times\alpha$，从表Ⅱ－29－2中查出响应的仪器常数 K 求出表观黏度 η_a。

二、绘制 η_a-D 和 $\tau-D$ 的曲线图(可作在一个坐标中)；并在一个 D 值时作 η_a-T 图。

Ⅵ. 参考资料

1　郑忠编.胶体科学导论.北京：高等教育出版社，1989.390～443

2　Billmeyer F W, Jr. Textbook of Polymer Science. 2nd edn. Wiley－Interscience, 1971.185～219

3　成都仪器厂.NXS－11A型旋转黏度计使用说明书。

E. 物质结构

实验三十 络合物的磁化率测定

Ⅰ．目的要求

一、掌握古埃(Gouy)法磁天平测定物质磁化率的基本原理和实验方法；

二、通过对一些络合物的磁化率测定，推算其不成对电子数，判断这些分子的配键类型。

Ⅱ．基本原理

一、在外磁场的作用下，物质会被磁化产生附加磁感应强度，则物质内部的磁感应强度等于

$$\boldsymbol{B}=\boldsymbol{B}_0+\boldsymbol{B}'=\mu_0\boldsymbol{H}+\boldsymbol{B}' \qquad (Ⅱ-30-1)$$

式中 $\boldsymbol{B}_0$为外磁场的磁感应强度；$\boldsymbol{B}'$为物质磁化产生的附加磁感应强度；$\boldsymbol{H}$ 为外磁场强度；μ_0为真空磁导率，其数值等于 $4\pi\times10^{-7}\mathrm{N\cdot A^{-2}}$。

物质的磁化可用磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 来描述，$\boldsymbol{M}$ 也是一个矢量，它与磁场强度成正比

$$\boldsymbol{M}=\chi\boldsymbol{H} \qquad (Ⅱ-30-2)$$

式中 χ 称为物质的体积磁化率，是物质的一种宏观磁性质。$\boldsymbol{B}'$与 $\boldsymbol{M}$ 的关系为：

$$\boldsymbol{B}'=\mu_0\boldsymbol{M}=\chi\mu_0\boldsymbol{H} \qquad (Ⅱ-30-3)$$

将(Ⅱ-30-3)式代入(Ⅱ-30-1)式得：

$$\boldsymbol{B}=(1+\chi)\mu_0\boldsymbol{H}=\mu\mu_0\boldsymbol{H} \qquad (Ⅱ-30-4)$$

式中 μ 称为物质的(相对)磁导率。

化学中常用质量磁化率 χ_m或摩尔磁化率 χ_M来表示物质的磁性质，它们的定义为：

$$\chi_m=\frac{\chi}{\rho} \qquad (Ⅱ-30-5)$$

$$\chi_M=M\cdot\chi_m=\frac{M\cdot\chi}{\rho} \qquad (Ⅱ-30-6)$$

式中 ρ 为物质密度，M 为物质的摩尔质量。χ_m的单位是 $\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$，$\chi_M$的单位是 $\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$。

二、物质的原子、分子或离子在外磁场作用下的磁化现象存在三种情况。

1．物质本身并不呈现磁性，但由于它内部的电子轨道运动，在外磁场作用下会产生拉摩进动，感应出一个诱导磁矩来，表现为一个附加磁场，磁矩的方向与外磁场相反，其磁化强度与外磁

场强度成正比，并随着外磁场的消失而消失，这类物质称为逆磁性物质，其 $\mu<1$，$\chi_M<0$。

2. 物质的原子、分子或离子本身具有永久磁矩 μ_m，由于热运动，永久磁矩的指向各个方向的机会相同，所以该磁矩的统计值等于零。但它在外磁场作用下，一方面永久磁矩会顺着外磁场方向排列，其磁化方向与外磁场相同，而磁化强度与外磁场强度成正比；另一方面物质内部的电子轨道运动也会产生拉摩进动，其磁化方向与外磁场相反，因此这类物质在外磁场下表现的附加磁场是上述两者作用的总结果，通常称具有永久磁矩的物质为顺磁性物质。显然，此类物质的摩尔磁化率 χ_M是摩尔顺磁化率 χ_μ和摩尔逆磁化率 χ_0两部分之和

$$\chi_M=\chi_\mu+\chi_0 \qquad (\text{Ⅱ}-30-7)$$

但由于 $\chi_\mu \gg |\chi_0|$，故顺磁性物质的 $\mu>1$，$\chi_M>0$，可以近似地把 χ_μ当作 χ_M，即

$$\chi_M \approx \chi_\mu \qquad (\text{Ⅱ}-30-8)$$

3. 物质被磁化的强度与外磁场强度之间不存在正比关系，而是随着外磁场强度的增加而剧烈的增强，当外磁场消失后，这种物质的磁性并不消失，呈现出滞后现象。这种物质称为铁磁性物质。

三、假定分子间无相互作用，应用统计力学的方法，可以导出摩尔顺磁磁化率 χ_μ和永久磁矩 μ_m之间的定量关系

$$\chi_\mu=\frac{L\mu_m^2\mu_0}{3kT}=\frac{C}{T} \qquad (\text{Ⅱ}-30-9)$$

式中 L 为阿伏加德罗常数，k 为玻耳兹曼常数，T 为热力学温度。物质的摩尔顺磁磁化率与热力学温度成反比这一关系，是居里(Curie P)在实验中首先发现的，所以该式称为居里定律，C 称为居里常数。

分子的摩尔逆磁磁化率 χ_0是由诱导磁矩产生的，它与温度的依赖关系很小。因此具有永久磁矩的物质的摩尔磁化率 χ_M 与磁矩间的关系为：

$$\chi_M=\chi_0+\frac{L\mu_m^2\mu_0}{3kT}\approx\frac{L\mu_m^2\mu_0}{3kT} \qquad (\text{Ⅱ}-30-10)$$

该式将物质的宏观物理性质(χ_M)和其微观性质(μ_m)联系起来了，因此只要实验测得 χ_M，代入(Ⅱ－30－10)式就可算出永久磁矩 μ_m。

四、物质的顺磁性来自与电子的自旋相联系的磁矩。电子有两个自旋状态。如果原子、分子或离子中两个自旋状态的电子数不相等，则该物质在外磁场中就呈现顺磁性。这是由于每一轨道上不能存在两个自旋状态相同的电子(泡利原理)，因而各个轨道上成对电子自旋所产生的磁矩是相互抵消的，所以只有存在未成对电子的物质才具有永久磁矩，它在外磁场中表现出顺磁性。

物质的永久磁矩 μ_m和它所包含的未成对电子数 n 的关系可用下式表示：

$$\mu_m=\sqrt{n(n+2)}\,\mu_B \qquad (\text{Ⅱ}-30-11)$$

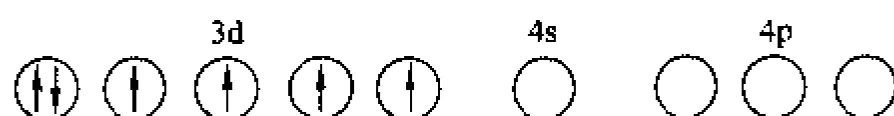
μ_B称为玻尔(Bohr)磁子，其物理意义是单个自由电子自旋所产生的磁矩

$$\mu_B=\frac{eh}{4\pi m_e}=9.274\ 078\times10^{-24}\ \text{A}\cdot\text{m}^2 \qquad (\text{Ⅱ}-30-12)$$

式中 h 为普朗克常数，m_e为电子质量。

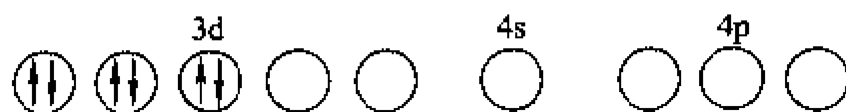
五、由实验测定物质的 χ_M，代入(Ⅱ-30-10)式求出 μ_m，再根据(Ⅱ-30-11)式算得未成对电子数 n，这对于研究某些原子或离子的电子组态，以及判断络合物分子的配键类型是很有意义的。

通常认为络合物可分为电价络合物和共价络合物两种。络合物的中央离子与配位体之间依靠静电库仑力结合起来的化学键叫电价配键，这时中央离子的电子结构不受配位体的影响，基本上保持自由离子的电子结构。共价络合物则是以中央离子的空的价电子轨道接受配位体的孤对电子形成共价配键，这时中央离子为了尽可能多地成键，往往会发生电子重排，以腾出更多空的价电子轨道来容纳配位体的电子对。例如 Fe^{2+} 在自由离子状态下的外层电子组态(如图Ⅱ-30-1所示)。



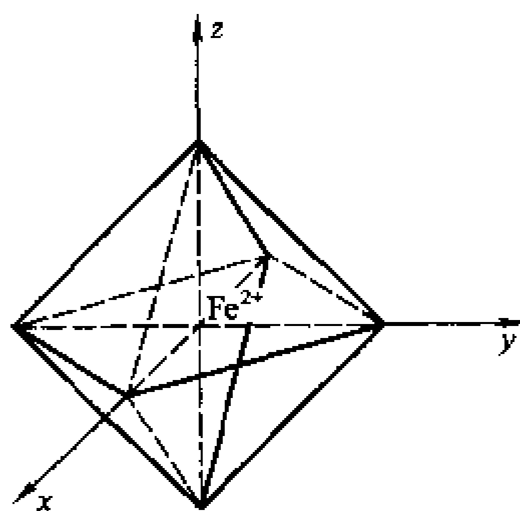
图Ⅱ-30-1 Fe^{2+} 在自由离子状态下的外层电子组态示意图

当它与 6 个 H_2O 配位体形成络离子 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 时，中央离子 Fe^{2+} 仍保持着上述自由离子状态下的电子组态，故此络合物是电价络合物。当 Fe^{2+} 与 6 个 CN^- 配位体形成络离子 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 时，Fe^{2+} 的电子组态发生重排(如图Ⅱ-30-2 所示)。



图Ⅱ-30-2 Fe^{2+} 外层电子组态重排示意图

Fe^{2+} 的 3d 轨道上原来未成对电子重新配对，腾出两个 3d 空轨道来，再与 4s 和 4p 轨道进行 d^2sp^3 杂化，构成以 Fe^{2+} 为中心的指向正八面体各个顶角的 6 个空轨道，以此来容纳 6 个 CN^- 中 C 原子上的孤对电子，形成 6 个共价配键。如图Ⅱ-30-3 所示。



图Ⅱ-30-3 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 离子中 6 个共价键的相对位置示意图

一般认为中央离子与配位原子之间的电负性相差很大时，容易生成电价配键，而电负性相差

很小时，则生成共价配键。

六、本实验采用古埃磁天平法测量物质的摩尔磁化率 χ_M。古埃磁天平的构造和 χ_M的测定方法见仪器十四“古埃磁天平”。

Ⅲ. 仪器　试剂

古埃磁天平	软质玻璃样品管
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$(分析纯)	莫尔氏盐$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$(分析纯)
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$(分析纯)	装样品工具(包括研钵、角匙、小漏斗、玻棒)

Ⅳ. 实验步骤

一、按操作规程及注意事项细心启动磁天平

二、磁场两极中心处磁场强度 H 的测定

1. 用高斯计重复测量5次，分别读取励磁电流值和对应的磁场强度值。

2. 用已知 χ_M的莫尔氏盐标定对应于特定励磁电流值的磁场强度值。

标定步骤如下：

(1) 取一支清洁、干燥的空样品管悬挂在古埃磁天平的挂钩上，使样品管底部正好与磁极中心线齐平，准确称得空样品管质量；然后将励磁稳流电流开关接通，由小至大调节励磁电流至 I_1，迅速且准确地称取此时空样品管的质量；继续由小至大调节励磁电流至 I_2，再称质量；继续将励磁电流缓升至 I_3，接着将励磁电流缓降至 I_2，再称空样品管的质量；然后再将励磁电流降至 I_1，再称质量；称毕，将励磁电流降至零，断开电源，此时磁场无励磁电流，最后再一次称取空样品管质量。

上述励磁电流由小至大、再由大至小的测定方法，是为了抵消实验时磁场剩磁现象的影响。此外，实验时还须避免气流扰动对测量的影响，并注意勿使样品管与磁极碰撞；磁极距离不得随意变动；每次称量后应将天平盘托起等。

同法重复测定一次。根据下列公式取二次测得数据的平均值：

$$\Delta m_{空管(I_1)} = \frac{1}{2}[\Delta m_{1(I_1)} + \Delta m_{2(I_1)}]$$

$$\Delta m_{空管(I_2)} = \frac{1}{2}[\Delta m_{1(I_2)} + \Delta m_{2(I_2)}]$$

(2) 取下样品管，将事先研细的莫尔氏盐通过小漏斗装入样品管，在装填时须不断将样品管底部敲击木垫，务使粉末样品均匀填实，直至装满为止(约18 cm高)。用直尺准确测量样品高度 h。同上法，将装有莫尔氏盐的样品管置于古埃磁天平中，在相应的励磁电流 I_1、I_2和 I_3下进行测量，并取二次测定数据的平均值。

测定完毕，将样品管中的莫尔氏盐样品倒入回收瓶，然后洗净样品管、干燥备用。

三、测定 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 的摩尔磁化率

在标定磁场强度用的同一样品管中，分别装入 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$，重复上述(2)的实验步骤分别测定样品的摩尔磁化率。

Ⅴ. 数据处理

一、由莫尔氏盐质量磁化率和实验数据计算相应励磁电流下的磁场强度值。

二、由 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 的测定数据，代入（Ⅲ－14－7）式计算它们的 χ_M

$$\chi_M = \frac{M}{\rho}\chi = \frac{2(\Delta m_{样品+空管} - \Delta m_{空管})ghM}{\mu_0 m H^2} + \frac{M}{\rho}\chi_{空}$$

再根据（Ⅱ－30－10）和（Ⅱ－30－11）式算出所测样品的 μ_m 和未成对电子数 n。

三、根据未成对电子数，讨论 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 中 Fe^{2+} 的最外层电子结构及由此构成的配键类型。

四、某些元素和化合物的磁化率文献值见附录五表Ⅴ－5－38。

Ⅵ. 评注启示

一、磁化率的单位习惯上采用 CGS 电磁单位制，本实验已改用国际单位制（SI）。国际单位制和 CGS 电磁单位制的质量磁化率、摩尔磁化率的换算关系分别为：

$$1\ m^3 \cdot kg^{-1}(\text{SI 单位}) = \frac{10^3}{4\pi}\ cm^3 \cdot g^{-1}(\text{CGS 电磁制})$$

$$1\ m^3 \cdot mol^{-1}(\text{SI 单位}) = \frac{10^6}{4\pi}\ cm^3 \cdot mol^{-1}(\text{CGS 电磁制})$$

现有手册上大多仍以 CGS 电磁单位制表示磁化率，采用时要注意上述换算关系。

二、帕斯卡（Pascal）总结和分析了大量有机化合物的摩尔磁化率，发现每一化学键有确定的磁化率数值，把某一有机化合物所包含的各个化学键的磁化率加和起来，就是该有机化合物的磁化率。这种磁性质的加和规律对于研究有机物的结构是有用的。因为各种化学键的磁化率数据已测得，当一种新有机化合物被合成后，就可通过其磁化率测定来推断该新化合物的分子结构。

用古埃磁天平测量若干正饱和一元醇的摩尔磁化率就可计算亚甲基的磁化率。由于正饱和一元醇为逆磁性物质，在磁场作用下样品将略微减重，故应调大励磁电流或减小磁极间距以获得 500 mT 以上的磁场。

测定时可用 3 次重蒸的新鲜电导水作为标准样品，操作及计算方法可参照上述顺磁性物质的测定及其他有关书籍。

新鲜电导水的质量磁化率如下：

t/℃	5	10	15	20	25	30
$-\chi_M/10^{-6}cm^3 \cdot g^{-1}$	0.71932	0.72067	0.72131	0.72183	0.72224	0.72258

三、在络合物磁化学的研究中，为了从测得的摩尔磁化率求得中心原子的磁矩，需要对配位体及中心原子的逆磁磁化率 χ_0 的贡献进行校正，从（Ⅱ－30－10）式得

$$\mu_{eff} = [(\chi_M - \chi_0)T]^{1/2}\left(\frac{3k}{L\mu_0}\right)^{1/2} \qquad (\text{Ⅱ} - 30 - 13)$$

由此计算得的磁矩称为有效磁矩。至于有机配位体的逆磁磁化率可用帕斯卡加和规则计算，而无机配位体和中心原子的逆磁磁化率可查表得到。有兴趣的读者请参阅有关资料[3,4]。

四、核磁共振波谱方法也可用来测量过渡元素离子化合物的磁化率和磁矩。有文章报道，将某些化合物配制成含有3%叔丁醇的水溶液，以60 MHz的核磁共振仪(参见仪器十四)测量叔丁醇的甲基质子峰。可以观察到，当溶液含有顺磁性物质时，该峰将分立成两个，其化学位移δ的大小与溶液的体积磁化率存在下述关系：

$$\frac{\delta}{\nu}=\frac{2}{3}(\chi-\chi_0) \qquad (\text{Ⅱ}-30-14)$$

式中ν为NMR频率，此处即60 MHz；χ和χ_0分别为含有顺磁物质和只含3%叔丁醇水溶液的体积磁化率。所报道实例包括$K_4Fe(CN)_6\cdot 6H_2O$、$K_3Fe(CN)_6\cdot 6H_2O$、$CoCl_2\cdot 6H_2O$、$FeSO_4\cdot 7H_2O$等[5]。

Ⅶ. 提问思考

一、试比较用高斯计和莫尔氏盐标定的相应励磁电流下的磁场强度数值，并分析两者测定结果差异的原因。

二、不同励磁电流下测得的样品摩尔磁化率是否相同？如果测量结果不同应如何解释？

三、实验时要求样品的高度应在16 cm以上，因为推导(Ⅲ-12-2)式时假定H_0忽略不计，样品有足够的高度才能满足此假定。试利用本实验仪器，设计一种实验方法，验证样品高度多少时(Ⅲ-12-2)式成立(规定不能用高斯计)。

Ⅷ. 参考资料

1 徐光宪，王祥云. 物质结构. 第二版. 北京：高等教育出版社，1987. 457

2 项一非，李树家主编. 中级物理化学实验. 北京：高等教育出版社，1988. 146

3 游效曾. 结构分析导论. 北京：科学出版社，1980

4 Selwood P W. Magnetochemistry. 2nd end. New York: Interscience Publishers, Inc, 1956

5 欧晓波，王清叶，王成瑞. 用HNMR法测量过渡元素离子的磁矩. 大学化学，1990(5)：46

实验三十一　溶液法测定极性分子的偶极矩

Ⅰ. 目的要求

一、了解偶极矩与分子电性质的关系；

二、掌握溶液法测定偶极矩的实验技术；

三、用溶液法测定乙酸乙酯的偶极矩。

Ⅱ. 基本原理

一、偶极矩与极化度

分子结构可以近似地看成是由电子云和分子骨架(原子核及内层电子)所构成的。由于分子空间构型的不同，其正、负电荷中心可能是重合的，也可能不重合，前者称为非极性分子，后者称为极性分子。

1912 年，德拜(Debye)提出"偶极矩"($\boldsymbol{\mu}$)的概念来度量分子极性的大小，如图Ⅱ－31－1所示，其定义是

$$\boldsymbol{\mu} = q \cdot d \qquad (\text{Ⅱ}-31-1)$$

式中 q 是正、负电荷中心所带的电荷量，d 为正、负电荷中心之间的距离，$\boldsymbol{\mu}$ 是一个矢量，其方向规定从正到负。因分子中原子间距离的数量级为 10^{-10} m，电荷的数量级为 10^{-20} C，所以偶极矩的数量级是 10^{-30} C·m。

通过偶极矩的测定可以了解分子结构中有关电子云的分布和分子的对称性等情况，还可以用来判别几何异构体和分子的立体结构等。



图Ⅱ－31－1　电偶极矩示意图

极性分子具有永久偶极矩，在没有外电场存在时，由于分子的热运动，偶极矩指向各个方向的机会相同，所以偶极矩的统计值等于零。若将极性分子置于均匀的电场中，则偶极矩在电场的作用下会趋向电场方向排列。这时我们称这些分子被极化了，极化的程度可用摩尔转向极化度 $\boldsymbol{P}_{转向}$ 来衡量。

$\boldsymbol{P}_{转向}$ 与永久偶极矩平方成正比，与热力学温度 T 成反比，其关系为：

$$\boldsymbol{P}_{转向} = \frac{4}{3}\pi L\,\frac{\boldsymbol{\mu}^2}{3kT} = \frac{4}{9}\pi L\,\frac{\boldsymbol{\mu}^2}{kT} \qquad (\text{Ⅱ}-31-2)$$

式中 k 为玻耳兹曼常数，L 为阿伏加德罗常数。

在外电场作用下，不论极性分子还是非极性分子都会发生电子云对分子骨架的相对移动，分子骨架也会发生变形，这种现象称为诱导极化或变形极化，用摩尔诱导极化度 $\boldsymbol{P}_{诱导}$ 来衡量。显然，$\boldsymbol{P}_{诱导}$ 可分为二项，即电子极化度 $\boldsymbol{P}_{电子}$ 和原子极化度 $\boldsymbol{P}_{原子}$，因此 $\boldsymbol{P}_{诱导} = \boldsymbol{P}_{电子} + \boldsymbol{P}_{原子}$。$\boldsymbol{P}_{诱导}$ 与外电场强度成正比，而与温度无关。

如果外电场是交变电场，极性分子的极化情况则与交变电场的频率有关。当处于频率小于 10^{10} s^{-1} 的低频电场或静电场中，极性分子所产生的摩尔极化度 $\boldsymbol{P}$ 是转向极化、电子极化和原子极化的总和

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_{转向} + \boldsymbol{P}_{电子} + \boldsymbol{P}_{原子} \qquad (\text{Ⅱ}-31-3)$$

当频率增加到 $10^{12} \sim 10^{14}$ s^{-1} 的中频(红外频率)时，电场的交变周期小于分子偶极矩的弛豫时间，极性分子的转向运动跟不上电场的变化，即极性分子来不及沿电场定向，故 $\boldsymbol{P}_{转向} = 0$。此时极性分子的摩尔极化度等于摩尔诱导极化度 $\boldsymbol{P}_{诱导}$。当交变电场的频率进一步增加到大于 10^{15} s^{-1} 的高频(可见光和紫外频率)时，极性分子的转向运动和分子骨架变形都跟不上电场的变化，此时极性分子的摩尔极化度等于电子极化度 $\boldsymbol{P}_{电子}$。

因此，原则上只要在低频电场下测得极性分子的摩尔极化度 $\boldsymbol{P}$，在红外频率下测得极性分子的摩尔诱导极化度 $\boldsymbol{P}_{诱导}$，两者相减得到极性分子的摩尔转向极化度 $\boldsymbol{P}_{转向}$，然后代入(Ⅱ－31－2)式就可求出极性分子的永久偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$ 来。

二、极化度的测定

克劳修斯、莫索蒂和德拜(Clausius－Mosotti－Debye)从电磁理论得到了摩尔极化度 $\boldsymbol{P}$ 与介电常数 ε 之间的关系式

$$\boldsymbol{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \qquad (\text{Ⅱ}-31-4)$$

式中 M 为被测物质的摩尔质量，ρ 是该物质的密度，ε 可以通过实验测定。

但(Ⅱ－31－4)式是假定分子与分子间无相互作用而推导得到的，所以它只适用于温度不太低的气相体系。然而测定气相的介电常数和密度，在实验上难度较大，某些物质甚至根本无法使其处于稳定的气相状态。因此后来提出了一种溶液法来解决这一困难。溶液法的基本想法是，在无限稀释的非极性溶剂的溶液中，溶质分子所处的状态与气相时相近，于是无限稀释溶液中溶质的摩尔极化度 $\boldsymbol{P}_2^{\infty}$ 就可以看作为(Ⅱ－31－4)式中的 $\boldsymbol{P}$。

海德斯特兰(Hedestran)首先利用稀溶液的近似公式

$$\varepsilon_{溶} = \varepsilon_1(1+\alpha x_2) \qquad (Ⅱ-31-5)$$

$$\rho_{溶} = \rho_1(1+\beta x_2) \qquad (Ⅱ-31-6)$$

再根据溶液的加和性，推导出无限稀释时溶质摩尔极化度的公式

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_2^{\infty} = \lim_{x_2\to 0}\boldsymbol{P}_2 = \frac{3\alpha\varepsilon_1}{(\varepsilon_1+2)^2}\cdot\frac{M_1}{\rho_1} + \frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}\cdot\frac{M_2-\beta M_1}{\rho_1} \qquad (Ⅱ-31-7)$$

上述(Ⅱ－31－5)、(Ⅱ－31－6)、(Ⅱ－31－7)式中，$\varepsilon_{溶}$、$\rho_{溶}$ 分别是溶液的介电常数和密度，M_2、x_2 是溶质的摩尔质量和摩尔分数，ε_1、ρ_1 和 M_1 分别是溶剂的介电常数、密度和摩尔质量，α、β 分别是与 $\varepsilon_{溶}-x_2$ 和 $\rho_{溶}-x_2$ 直线斜率有关的常数。

已知在红外频率的电场下可以测得极性分子的摩尔诱导极化度。但在实验中由于条件的限制，很难做到这一点，所以一般总是在高频电场下测定极性分子的电子极化度 $\boldsymbol{P}_{电子}$。

根据光的电磁理论，在同一频率的高频电场作用下，透明物质的介电常数 ε 和折光率 n 的关系为

$$\varepsilon = n^2 \qquad (Ⅱ-31-8)$$

习惯上用摩尔折射度 $\boldsymbol{R}_2$ 来表示高频区测得的极化度，因为此时 $\boldsymbol{P}_{转向}=0$，$\boldsymbol{P}_{原子}=0$，则

$$\boldsymbol{R}_2 = \boldsymbol{P}_{电子} = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{\rho} \qquad (Ⅱ-31-9)$$

在稀溶液情况下也存在近似公式

$$n_{溶} = n_1(1+\gamma x_2) \qquad (Ⅱ-31-10)$$

同样从(Ⅱ－31－9)式可以推导得无限稀释时溶质的摩尔折射度的公式

$$\boldsymbol{P}_{电子} = \boldsymbol{R}_2^{\infty} = \lim_{x_2\to 0}\boldsymbol{R}_2 = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\cdot\frac{M_2-\beta M_1}{\rho_1} + \frac{6n_1^2M_1\gamma}{(n_1^2+2)^2\rho_1} \qquad (Ⅱ-31-11)$$

上述(Ⅱ－31－10)、(Ⅱ－31－11)式中，$n_{溶}$ 是溶液的折光率，n_1 是溶剂的折光率，γ 是与 $n_{溶}-x_2$ 直线斜率有关的常数。

三、偶极矩的测定

考虑到原子极化度通常只有电子极化度的 5%～10%，而且 $\boldsymbol{P}_{转向}$ 又比 $\boldsymbol{P}_{电子}$ 大得多，故常常忽视原子极化度。

从(Ⅱ－31－2)、(Ⅱ－31－3)、(Ⅱ－31－7)和(Ⅱ－31－11)式可得：

$$\boldsymbol{P}_{转向} = \boldsymbol{P}_2^{\infty} - \boldsymbol{R}_2^{\infty} = \frac{4}{9}\pi L\frac{\mu^2}{kT} \qquad (Ⅱ-31-12)$$

上式把物质分子的微观性质偶极矩和它的宏观性质介电常数、密度和折射率联系起来了，分子的永久偶极矩就可用下面简化式计算

$$\mu = 0.04274 \times 10^{-30}\sqrt{(P_2^{\infty} - R_2^{\infty})T}\ \mathrm{C \cdot m} \qquad (Ⅱ-31-13)$$

在某种情况下，若需要考虑 $P_{原子}$影响时，只需对 R_2^{∞} 作部分修正就行了。

上述测求极性分子偶极矩的方法称为溶液法。溶液法测得的溶质偶极矩与气相测得的真实值间存在偏差，造成这种现象的原因是非极性溶剂与极性溶质分子相互间的作用——“溶剂化”作用，这种偏差现象称为溶液法测量偶极矩的“溶剂效应”。罗斯(Ross)和萨克(Sack)等人曾对溶剂效应开展了研究，并推导出校正公式，有兴趣的读者可阅读有关参考资料[2]。

此外，测定偶极矩的实验方法还有多种，如温度法、分子束法、分子光谱法以及利用微波谱的斯塔克法等。

四、介电常数的测定

介电常数是通过测量电容计算而得到的。本实验采用电桥法测量电容。

电容池两极间真空时和充满某物质时电容分别为 C_0 和 C_x，则该物质的介电常数 ε 与电容的关系为：

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_0} = \frac{C_x}{C_0} \qquad (Ⅱ-31-14)$$

式中 ε_0 和 ε_x 分别为真空和该物质的电容率。

当将电容池插在小电容测量仪上测量电容时，实际测得的电容应是电容池两极间的电容和整个测试系统中的分布电容 C_d 并联构成，即 $C_x = C_0 + C_d$。C_d 对同一台仪器而言是一个恒定值，称为仪器的本底值，需先求出仪器的 C_d，并在各次测量中予以扣除。有关小电容测量仪的结构、测量原理、操作和测求 C_d 的方法参见仪器七。

Ⅲ. 仪器 试剂

阿贝折光仪

PCM－1A 型精密电容测量仪

电容池

超级恒温槽

比重管

电吹风

容量瓶(50 mL)

乙酸乙酯(分析纯)

四氯化碳(分析纯)

Ⅳ. 实验步骤

一、溶液配制

用称重法配制 6 种不同浓度的乙酸乙酯－四氯化碳溶液，分别盛于容量瓶中。控制乙酸乙酯的浓度(摩尔分数)在 0.15 左右。操作时应注意防止溶质和溶剂的挥发以及吸收极性较大的水气，为此溶液配好后应迅速盖上瓶盖，并置于干燥箱中。

二、折光率测定

在(25±0.1)℃条件下用阿贝折光仪测定四氯化碳及各配制溶液的折光率。测定时注意各样品需加样 3 次，每次读取三个数据，然后取平均值。阿贝折光仪的构造、测量原理和操作方法参阅仪器八。

三、介电常数测定

1. 电容 C_0和 C_d的测定

本实验采用四氯化碳作为标准物质，其介电常数的温度公式为：

$$\varepsilon_{标} = 2.238 - 0.0020(t - 20) \qquad (Ⅱ-31-15)$$

式中 t 为恒温温度(℃)。25 ℃时 $\varepsilon_{标}$应为 2.228。

用电吹风将电容池两极间的间隙吹干，旋上金属盖，将电容池与小电容测量仪相连接，接通恒温浴导油管，使电容池恒温在(25±0.1)℃。按仪器七介绍的操作方法测量电容值。重复测量3次，取3次测量的平均值。

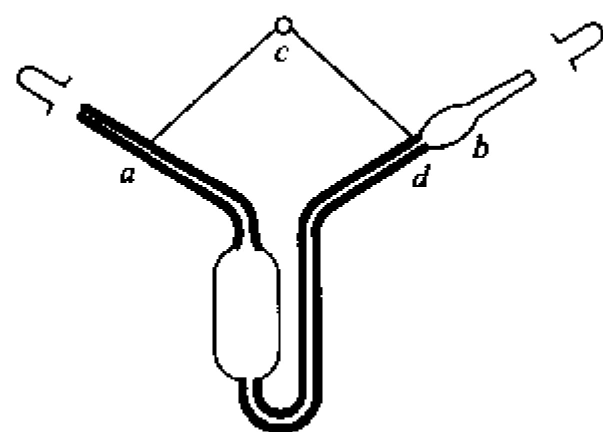
用滴管将纯四氯化碳从金属盖的中间口加入到电容池中去，使液面超过两个电极，并盖上塑料塞，以防液体挥发。恒温 10 min 后，同上法测量电容值。然后打开金属盖，吸出两极间的四氯化碳(需回收)，重新装样再次测量电容值。取两次测量的平均值。

2. 溶液电容的测定

测定方法与纯四氯化碳的测量相同。但在测定前，为了证实电容池电极间的残余液确已除净，可先测量以空气为介质的电容值。如电容值偏高，则用电吹风将电容池吹干，方可加入新的溶液。每个溶液应重复测定两次，其数据的差值应小于 0.05 pF。所测电容读数取平均值，减去 C_d，即为溶液的电容值 $C_{溶}$。由于溶液易挥发而造成浓度改变，故加样后塑料塞要塞紧。

3. 溶液密度的测定

将奥斯瓦尔德－斯普林格(Ostwald－Sprengel)比重管(如图Ⅱ－31－2所示)仔细干燥后称重 m_0，然后取下磨口小帽，将 a 支管的管口插入事先沸腾再冷却后的蒸馏水中，用针筒连以橡皮管从 b 支管管口慢慢抽气，将蒸馏水吸入比重管内，使水充满 b 端小球，盖上两个小帽，用不锈钢丝 c 将比重管吊在恒温水浴中，在(25±0.1)℃下恒温 10 min。然后将比重管的 b 端略向上仰，用滤纸从 a 支管管口吸取管内多余的蒸馏水，以调节 b 支管的液面到刻度 d。从恒温槽中取出比重管，将磨口小帽先套 a 端管口，后套 b 端，并用滤纸吸干管外所沾的水，挂在天平上称重得 m_1。



图Ⅱ－31－2 测定易挥发液体的比重管示意图

同上法，对四氯化碳以及配制溶液分别进行测定，所得质量为 m_2。则四氯化碳和各溶液的密度为：

$$\rho^{25℃} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot \rho_{水}^{25℃} \qquad (Ⅱ-31-16)$$

Ⅴ. 数据处理

一、按 6 个溶液的实测质量，计算不同溶液的实际浓度 x_2。

二、计算 C_0、C_d和各溶液的 $C_{溶}$值，求出各溶液的介电常数 $\varepsilon_{溶}$；作 $\varepsilon_{溶} - x_2$图，由直线斜率求算 α 值。

三、计算纯四氯化碳及各溶液的密度，作 $\rho - x_2$图，由直线斜率求算 β 值。水的密度参见附录五表Ⅴ－5－13。

四、作 $n_{溶}-x_2$图，由直线斜率计算 γ 值。

五、将 ρ_2、ε_1、α、和 β 值代入(Ⅱ－31－7)式计算 P_2^∞。

六、将 ρ_1、n_1、β 和 γ 值代入(Ⅱ－31－11)式计算 R_2^∞。

七、将 P_2^∞、R_2^∞ 值代入式(Ⅱ－31－13)计算乙酸乙酯分子的偶极矩 μ 值。

八、文献值

乙酸乙酯分子的偶极矩[3]

μ/D	$\mu\times10^{30}$/C·m*	状态或溶剂	温度/℃
1.78	5.94	气	30～195
1.83	6.10	液	25
1.76	5.87	CCl_4	25
1.89**	6.30	CCl_4	25

* 按 1 D=3.335 64 C·m 换算。

** 本实验学生测定结果统计值略低于该值

其他化合物分子的偶极矩数值可参阅附录五表Ⅴ－5－40。

Ⅵ. 评注启示

一、由于溶液电容的温度系数很小，而且本实验只需求得稀溶液的 $\varepsilon_{溶}-x_2$的直线斜率，因此在室温变化不大时，可以在室温下进行测定。如欲作温度校正，除式(Ⅱ－31－15)外，还可参考附录五表Ⅴ－5－39 所载有关乙酸乙酯介电常数的温度系数公式：

$$\varepsilon=6.02-0.015(t/℃-25)$$

二、本实验所用试剂均易挥发，操作时注意勿因此而导致测量过程中溶液浓度的改变。

三、溶液法测求极性分子的偶极矩，因其存在着“溶剂效应”而使得其测量值与真实值之间存在着偏差。参考文献[5]介绍了一种用温度法测量气相分子永久偶极矩的方法，有兴趣的读者可比较两种不同方法的特点和各自的局限性[5]。

四、关于偶极矩单位的说明

迄今为止，文献中有关分子偶极矩的方程推导或数据单位，基本上都采用高斯制。高斯制所用偶极矩单位德拜(D)，等于 $10^{-18}(\mathrm{erg\cdot cm^3})^{1/2}$ 或 $10^{-18}\mathrm{esu\cdot cm}$。

高斯制对真空电容率 ε_0以及磁导率 μ_0均规定为 1。因此库仑定律对于相距为 d 的两电荷之间作用力的描述极其简单，它直接等于 q_1q_2/d^2。而当使用国际单位制时，导出的式中应有一常数$(4\pi\varepsilon_0)^{-1}$。

从式(Ⅱ－31－12)可得：

$$\mu/\mathrm{D}=\sqrt{\frac{9k}{4\pi L}}\cdot\sqrt{(P_2^\infty-R_2^\infty)T}=0.0128\sqrt{(P_2^\infty-R_2^\infty)T} \qquad (Ⅱ-31-17)$$

再从高斯制换算成国际单位制时，极化度乘以 $4\pi\varepsilon_0$，这样方程(Ⅱ－31－17)则成为：

$$\mu=\sqrt{\frac{9\varepsilon_0 k}{L}}\cdot\sqrt{(P_2^\infty-R_2^\infty)T}$$

$$=\sqrt{\frac{9\times 8.854\times 10^{-12}\ \mathrm{F\cdot m^{-1}}\times 1.38066\times 10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}}{6.02214\times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}}}\cdot\sqrt{(P_2^{\infty}-R_2^{\infty})T} \qquad (\text{Ⅱ}-31-18)$$

将极化度的单位 $\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$ 和温度单位 K 归并入前项，再根据附录四的量纲，可换算得：

$$\mu/\mathrm{C\cdot m}=\sqrt{\frac{9\varepsilon_0 k}{L}}\cdot\sqrt{(P_2^{\infty}-R_2^{\infty})T}=0.04274\times 10^{-30}\sqrt{(P_2^{\infty}-R_2^{\infty})T}$$

请注意，上式根号内的极化度和温度分别是以 $\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$ 和 K 为单位的纯数。

Ⅶ. 提问思考

一、分析本实验误差的主要来源，如何改进？

二、试说明溶液法测量极性分子永久偶极矩的要点，有何基本假定，推导公式时作了哪些近似？

三、如何利用溶液法测量偶极矩的“溶剂效应”来研究极性溶质分子与非极性溶剂的相互作用？

Ⅷ. 参考资料

1. 徐光宪，王祥云. 物质结构. 第二版. 北京：高等教育出版社，1987. 446
2. Ross I G，Sack R A. Solvent effects in dipole - moment measurements. Proc Phys Soc，1950，63(B)：893
3. McClellan A L. Tables of Experimental Dipole Moments San Francisco：Freeman，1963. 116
4. LeFevre R J W. Dopole Moments. 3rd edn. London：Methuen，1953. 7 - 10
5. 项一非，李树家主编. 中级物理化学实验. 北京：高等教育出版社，1988. 142

实验三十二　X 射线粉末法物相分析

Ⅰ. 目的要求

一、掌握 X 射线粉末衍射方法的基本原理和技术，初步了解 X 射线衍射仪的构造和使用方法；

二、根据 X 射线粉末衍射谱图，分析鉴定多晶样品的物相。

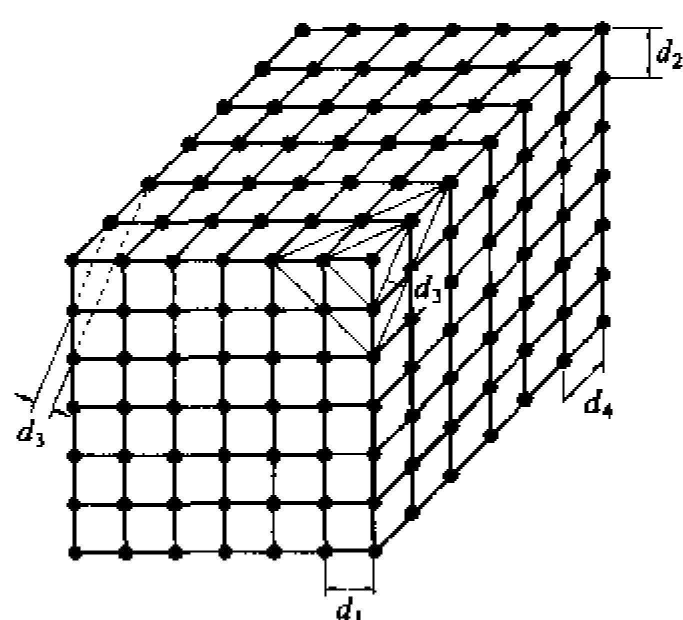
Ⅱ. 基本原理

一、晶体与米勒指数

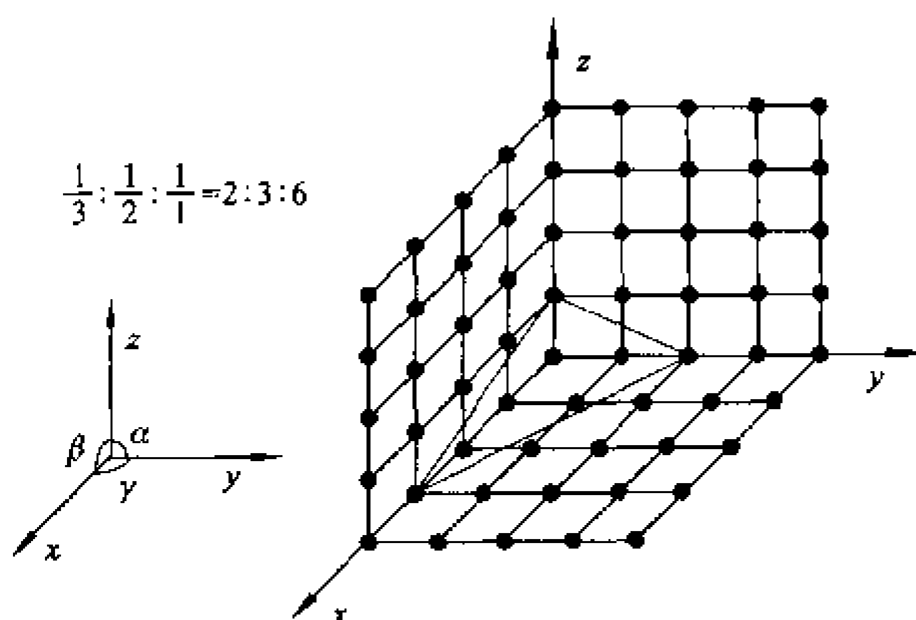
一个理想的晶体是由许多呈周期性排列的单胞所构成的。晶体的结构可以用三维点阵来表示。每个点阵点代表晶体中一个基本单元，如离子、原子、分子或配位离子等。空间点阵可以从各个方向予以划分而成为许多组平行的平面点阵。由图 Ⅱ - 32 - 1 可见，一个晶体可看成是由一些相同的平面网按一定的距离 d_1 平行的平面排列而成的，也可看作由另一些平面网按 d_2、d_3、…等距离平面排列的。各种结晶物质的单胞大小、单胞的对称性、单胞中所含的离子、原子或分子的数目以及它们在单胞中所处的相对位置都不尽相同，因此，每一种晶体都必然存在着一

系列特定的 d 值，可以用于表征该种晶体。

为了描述标记这些晶面和点阵平面，米勒(Miller)提出了一种方法。该方法利用点阵平面在三个晶轴上截数的倒易数的互质之比(h、k、l)来表示该晶面，称为晶面指标或 Miller 指数。选择一组能把点阵划分成为最简单合理的格子的平移矢量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$，并将它们的方向分别定为坐标轴 x、y、z，如图Ⅱ－32－2 中所示的点阵平面与三个轴分别相交于 ra、sb、tc，即它们在三个坐标轴的截数分别为 r、s、t，三个截数的倒数之比为 $\frac{1}{r}:\frac{1}{s}:\frac{1}{t}$，因 r、s、t 均为整数，可以化为互质的整数之比，即 $\frac{1}{r}:\frac{1}{s}:\frac{1}{t}=h:k:l$，其中($h$、$k$、$l$)称为 Miller 指数，也就是该晶面的指标。图Ⅱ－32－2中的 r、s、t 分别等于 3、2、1，则其晶面就可用(236)来表示。指数过高的晶面，其间距以及组成晶面的点阵密度都较小，所以实际应用的米勒指数通常为 0、1、2 等数值。



图Ⅱ－32－1　空间点阵划分为平面点阵组示意图



图Ⅱ－32－2　晶轴、夹角与 Miller 指数

二、布拉格方程

当波长与晶面间距相近的 X 射线照射到晶体上，有的光子与电子发生非弹性碰撞，形成较长波长的不相干散射；而当光子与原子上束缚较紧的电子相作用时，其能量不损失，散射波的波长不变，并可以在一定的角度产生衍射。图Ⅱ－32－3 表示一组晶面间距为 $d_{(hkl)}$ 的面网对波长为 λ 的 X 射线产生衍射的情况。它们之间的关系可用布拉格(Bragg)方程表示：

$$2d_{(hkl)}\sin\theta=n\lambda \qquad (Ⅱ-32-1)$$

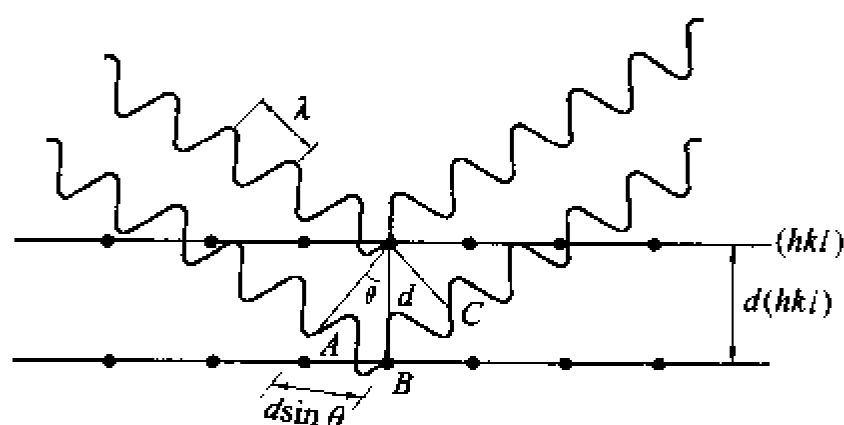
只有当入射角 θ 恰好使光程差($AB+BC$)等于波长的整数倍时，方能产生相互叠加而增强的衍射线。式中 n 称为衍射级次。在晶体结构分析中，常把布拉格方程写为：

$$2\frac{d_{(hkl)}}{n}\sin\theta=\lambda \qquad (Ⅱ-32-2)$$

或简化为：

$$2d\sin\theta=\lambda \qquad (Ⅱ-32-3)$$

式(Ⅱ－32－3)将 n 隐含在晶面间距 d 中，而将所有的衍射都看成一级衍射，这样可使计算简化和统一。

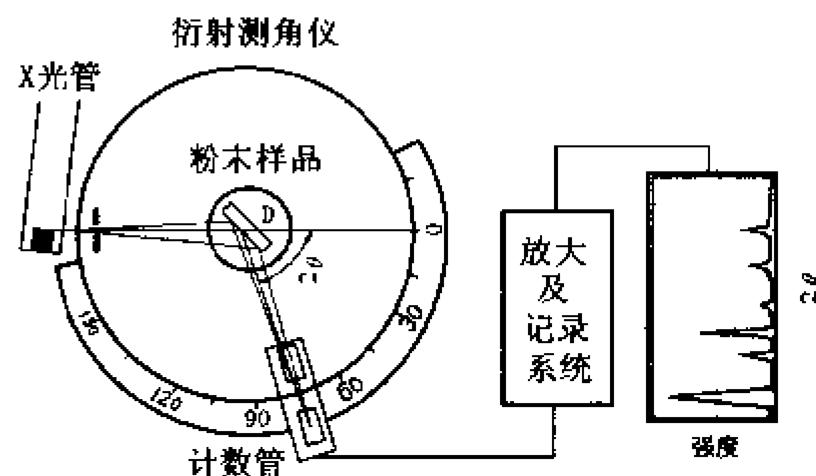


图Ⅱ－32－3　两相邻面网上反射线的光程差

三、实验原理

将样品研磨成 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ mm 大小的细粉末。把它们装在样品槽中，并将样品的表面整平。然后将样品槽装上样品台，使样品平面与衍射仪轴重合，与聚焦圆相切。试样中的晶体呈完全无规则的排列，晶面在各个方位上的取向概率相等，因而总会有许多小晶面正好处于适合各个衍射条件的位置上。

图Ⅱ－32－4 为衍射仪的原理示意图。实验时，将样品磨细后装入样品槽压实，并使样品表面平整，然后放置在衍射仪的测角器中心样品台上。在测量时，样品绕测角仪中心轴转动，不断地改变入射线与试样表面的夹角 θ；计数器始终对准中心，沿着测角仪圆移动，接收各衍射角 2θ 所对应的衍射强度。计算机同步地把各衍射线的强度记录下来。在所得的衍射图中，一个坐标代表衍射角 2θ，另一坐标表示衍射强度的相对大小。



图Ⅱ－32－4　X 射线衍射仪原理示意图

Ⅲ. 仪器　试剂

X 射线多晶衍射仪

α－石英粉(二级品，研磨至通过 325 目的筛子)

镍粉(二级品，研磨至通过 325 目的筛子)玛瑙研钵

Ⅳ. 实验步骤

实验前须认真阅读仪器四和技术第七章的有关章节。

一、样品准备

将研细的镍粉样品均匀地洒于样品槽中，使其略高于样品槽的边缘，用玻璃片压样品的表面，使样品足够紧密且表面光滑平整，附着在槽内不至于脱落。

二、严格按照“X射线衍射仪操作规程”开机操作

1. 打开水冷机；

2. 打开控制计算机；

3. 待计算机进入WINDOWS系统后，将发生器的钥匙转到“开”的位置，打开发生器的“预热开关”，此时准备灯亮，风扇转，蜂鸣器停鸣；

4. 打开测角仪控制开关，准备灯亮；

5. 按发生器“开”按钮，高压指示灯亮；准备灯灭，管电压、电流分别为20 kV和5 mA；

6. 初始化系统。

三、样品测试

不同厂家、不同型号的粉末衍射仪所使用的操作及数据处理软件不同，如Panalytic公司的X'pert；Rigaku公司的D/max系列衍射仪的操作软件JADE；BRUKER AXS公司的D8、D4衍射仪的DIFFRAC^{PLUS}软件等。它们一般都是WindowsNT平台下的多任务分析软件，具有使用操作简便、功能性强、兼容性好、可进行批处理测试等特点，并可直接与数据库、图像、字处理、电子表格及演示等软件链接。在操作不同型号的X射线衍射仪之前，必须熟悉仪器的操作规程。

此处简单介绍用BRUKER AXS公司的D4衍射仪进行个体样品测试时的操作步骤。

1. 点击DIFFRAC^{PLUS}图标，进入XRD程序界面；

2. 选择“Adjust”按钮(在视窗的左下角)

(1) 在“Sample Pos.”框中输入样品的位置坐标，然后按“load”键；

(2) 分别设置X射线的管电压、管电流，一般设定在40 kV和40 mA(功率应小于2.2 kW)，按“Set”键；

(3) 设定测试参数：

a. 在“Start”框中输入起始2θ角度为20°、不能小于0.6°；

b. 在“Increment”中输入扫描步长；

c. 在“Stop”中键入终止2θ角度为60°；

d. 在“Scanspeed”中键入扫描速度为$0.03° \cdot s^{-1}$；

e. 在“Scantype”中选择“Locked Couple”；

(4) 打开样品防护罩，将样品槽放在测角仪的样品台上，并固定好，关上X射线防护罩，按“Start”按键，仪器开始扫描，同时收集衍射数据和绘制衍射图谱。在测试结束时，按“Stop”键，然后取出样品槽。

(5) 在菜单“File”中选择“Save”，保存测试结果，数据文件的扩展名为“raw”。

上述实验结束后，再按照上述操作步骤测定镍粉和石英粉(其比例约为1:3)的混合物。

四、严格按“X射线衍射仪操作规程”关机：

1. 分别缓慢降低管电流、管电压至5 mA和10 kV(先降电流，后降电压)；

2. 按“预热开关”，准备灯亮，高压指示灯灭；

3. 按发生器“关”按钮，准备灯灭；

4. 关测角仪控制开关；

5. 关控制计算机；

6. 关机 10 min 后，再关水冷机。

（注意：开关衍射仪时必须有指导教师在场，并严格按“X 射线衍射仪操作规程”操作。）

Ⅴ. 数据处理

一、在图谱上标出每条衍射线的 2θ 的度数，计算各衍射线的 $\sin^2\theta$ 之比，与表Ⅳ－7－3 比较，确定 Ni 的点阵型式。

二、根据式（Ⅱ－32－3）计算各衍射线的晶面间距 d 值，其中 Cu－$K\alpha$ 射线的波长 λ 可取 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 的权重平均值 1.54 Å。

三、各衍射线的衍射强度（I）可由衍射峰的面积求算，或近似地用峰的相对高度计算，这样即可获得“$d-I$”的数据。

四、根据表Ⅳ－7－3 标出各衍射线的指标 hkl，选择较高角度的衍射线，将 $\sin\theta$、衍射指标以及所用 X 射线的波长代入式（Ⅳ－7－4）求算晶胞参数 a_0。

五、物相分析。首先将纯镍粉的各衍射线依其衍射强度的强弱顺序排列，得 d_1、d_2、d_3、…；然后按技术第七章所述 Hanawalt 方法查找。检索得到可能的 PDF 卡片后，再仔细核对各衍射线的 d 值及相应的相对强度。如数据在实验误差允许范围内，即可确定该样品的物相。也可依 d 值大小顺序按 Fink 方法查找。由于实验条件的差异，核对卡片时，允许相对强度有较大的误差。

在确定镍粉物相后，可对镍－石英混合样品所得衍射线作“差减”，在“扣除”镍的衍射线后，依上法确定剩余物相。

此外，还可根据化学分析结果，按字顺索引直接查得 Ni 和 SiO_2 卡片进行比较。

六、文献值

镍的 PDF 卡片号 4－850；α－石英的 PDF 卡片号 5－490。

Ⅵ. 评注启示

一、物相分析是多晶 X 射线衍射分析中最重要的用途之一。由于粉末法本身的特性，考虑到基础教学的需要，选用的样品最好为对称性高的晶系。立方晶系当然最为理想，其衍射线条较简单。通过数据处理，易于进一步分析晶体的各种结构参数。详见技术第七章第Ⅲ节。

二、未知物的 X 射线衍射物相分析，通常应先了解其化学组成。本实验推荐使用纯净金属镍这一面心立方结构的单质样品进行测定，也可以采用其他容易得到的样品，如 Si、NaCl 等。考虑到实际工作中经常需要鉴定混合物的物相，实验中可要求学生分别测定纯净镍和镍与 α－石英的混合样品。石英属六方晶系，常在 X 射线衍射分析中作为内标物使用；另一方面，它与镍的衍射峰不重叠，易于初学者了解混合物的物相分析步骤。

三、粉末衍射的谱图质量与样品的制备有着密切关系。研磨样品时，必须以不损坏晶体的晶格为前提。通常，试样细些，所得衍射线较为平滑。立方、六方等高对称性的晶体，通过 200 目筛往往就能得到较好的谱图。但单斜、三斜等晶系的样品，即使通过 325 目筛网，有时也不能得到很好的谱图。粉末衍射仪要求样品的表面为非常平整的平面，试片装上样品台后其平面与衍

射仪轴重合，与聚焦圆相切。

四、衍射实验中，有一些具体的实验条件将会影响结果，如发散狭缝、接收狭缝、防散射狭缝和扫描方式等。在测试时，需根据样品的衍射能力和实验的目的（对数据的要求）进行选定。

五、实验时须指导教师在场，应注意安全，防止高压触电和 X 射线辐射，严格按照操作规程开关仪器。

Ⅶ．提问思考

一、布拉格方程并未对衍射级数 n 和晶面间距 d 作任何限制，但实际应用中为何只用数量非常有限的一些衍射线？

二、计算晶胞参数 a 时，为什么要用较高角度的衍射线？

三、X 射线对人体有什么危害？应如何防护？

Ⅷ．参考资料

1 韩建成．多晶 X 射线结构分析．上海：华东师范大学出版社，1989

2 徐光宪，王祥云．物质结构．第二版．北京：高等教育出版社，1988

3 李树棠．晶体 X 射线衍射学基础．北京：冶金工业出版社，1999

4 Shoemaker D P，Garland C W，Nibler J W．Experiments in Physical Chemistry．5th edn．New York：McGraw－Hill Book Company，1989．532～550

实验三十三　红外光谱法测定简单分子的结构参数

Ⅰ．目的要求

一、熟悉红外光谱的实验方法，了解红外光谱仪的基本原理和使用操作；

二、测定异核双原子分子 HCl 和 CO 的振动－转动光谱，通过谱图分析，计算分子解离能、零点振动能、力常数和核间距等一系列结构参数；

三、测定三原子分子 SO_2 振动光谱，了解多原子分子振动频率与力常数，配分函数和热力学函数的关系。

Ⅱ．基本原理

一、分子的振动能级发生跃迁总是伴有转动能级的跃迁，所得的振动－转动光谱出现在红外波段，因此分子的振动－转动光谱称为红外光谱。异核双原子分子如 HCl、CO 气体的红外光谱为振动－转动光谱的典型例子。

双原子分子的转动一般可考虑用刚性转子的物理模型，并用量子力学处理得转动能量：

$$E_r = BJ(J+1)hc \qquad (\text{Ⅱ}-33-1)$$

式中 J 为转动量子数，h 为普朗克常数，c 为光速，B 为转动常数

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} = \frac{h}{8\pi^2 c\mu R^2} \qquad (\text{Ⅱ}-33-2)$$

式中 I 为转动惯量，R 为核间距，μ 为折合质量。

分子的振动，采用非简谐振子的物理模型，用量子力学处理，得振动能量

$$E_v = \left(v+\frac{1}{2}\right)hc\tilde{\omega}_e - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e hc\tilde{\omega}_e \qquad (\text{Ⅱ}-33-3)$$

式中 v 是振动量子数，$\tilde{\omega}_e$ 是振动频率，x_e 为非谐性系数，下标 e 表示平衡态的相应值。因此分子的振动能量若以 cm^{-1} 表示，则

$$\frac{E}{hc} = \frac{E_v + E_r}{hc} = \left(v+\frac{1}{2}\right)\tilde{\omega}_e - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\tilde{\omega}_e + B_v J(J+1) \qquad (\text{Ⅱ}-33-4)$$

式中 B_v 为振动和转动相互作用后的转动常数。这是由于考虑到振动能量的增高使平均核间距增大，引起转动常数变化。下标 v 表示 B_v 是属于振动能级 v 的转动常数。

$$B_v = B_e - \alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + \cdots \qquad (\text{Ⅱ}-33-5)$$

式中 B_e 为平衡转动常数，$B_e = \dfrac{h}{8\pi^2 c\mu R_e^2}$；$\alpha_e$ 为平衡时振动－转动耦合常数，是个小的正数。

当分子的振动－转动能级由 $E''(v'',J'')$ 跃迁到 $E'(v',J')$ 时，吸收的辐射波数为：

$$\tilde{\nu} = \frac{E'-E''}{hc} = \frac{E'_v - E''_v}{hc} + \frac{E'_r - E''_r}{hc} = \tilde{\nu}_0 + B'_v J'(J'+1) - B''_v J''(J''+1) \qquad (\text{Ⅱ}-33-6)$$

上式中

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{E'_v - E''_v}{hc} \qquad (\text{Ⅱ}-33-7)$$

称为谱带的零线或基线，是纯振动能级跃迁（$v'',J''=0 \rightarrow v',J'=0$）时所吸收的光的波数。

当 $v''=0, v'=1$ 时，将式（Ⅱ－33－3）代入（Ⅱ－33－7）式，可得基频 $\tilde{\nu}_0=(1-2x_e)\tilde{\omega}_e$。

当 $v''=0, v'=2$ 时，按上述方法，则得 $\tilde{\nu}_0=2(1-3x_e)\tilde{\omega}_e$，称为倍频或第一泛频。

当 $\Delta J = J'-J'' = -1$ 时，为 P 支谱线，代入式（Ⅱ－33－6）整理得：

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - (B'_v + B''_v)J'' + (B'_v - B''_v)J''^2$$

令 $m=-J''=-1,-2,-3,\cdots$，则

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 + (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v)m^2 \qquad (\text{Ⅱ}-33-8)$$

当 $\Delta J = J'-J'' = +1$ 时，为 R 支谱线，代入式（Ⅱ－33－6）整理得：

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + (B'_v + B''_v)(J''+1) + (B'_v - B''_v)(J''+1)^2$$

令 $m=J''+1=1,2,3,\cdots$，则

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v)m^2 \qquad (\text{Ⅱ}-33-9)$$

合并式（Ⅱ－33－8）和式（Ⅱ－33－9），得：

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v)m^2 \qquad (\text{Ⅱ}-33-10)$$

式中 $m=-1,-2,-3,\cdots$ 为 P 支；$m=1,2,3,\cdots$ 为 R 支。

当 HCl 吸收红外光，振动能级从 $v''=0$ 跃迁到 $v'=1$ 时，其吸收波数为：

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0)m + (B_1 - B_0)m^2 \qquad (\text{Ⅱ}-33-11)$$

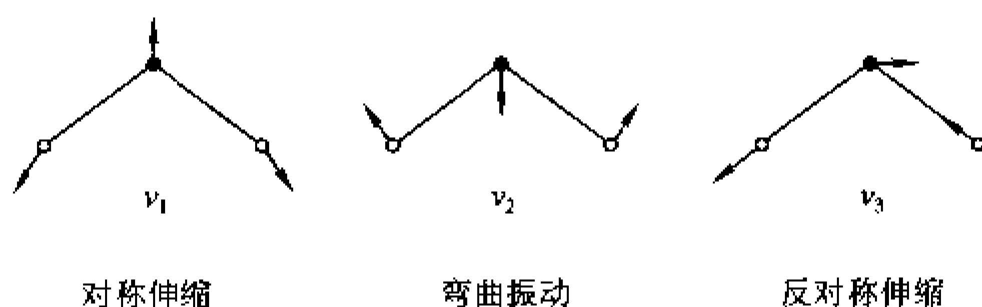
根据大量实验结果，将双原子分子红外谱图的谱线频率拟合可得经验公式：

$$\tilde{\nu} = c + dm + em^2 \qquad (\text{Ⅱ}-33-12)$$

对照式（Ⅱ－33－11），不难求出谱带零线或基线的波数 $\tilde{\nu}_0$，基态和 $v=1$ 态的转动常数 B_0、

B_1,由此可以进一步算出异核双原子分子的结构参数。

二、SO_2在红外光谱中有很高的灵敏度。在中等分辨率下就可观察SO_2中具有红外活性的振动。电子衍射的研究表明,SO_2是一个对称的非线性分子。对于含有 N 个原子的非线性分子,有 3N−6 个振动自由度,称之为简振模式(见图Ⅱ−33−1)。简振模式的频率叫基频,对SO_2来说有 3 个基频(ν_1、ν_2、ν_3)都具有红外活性,其中弯曲振动 ν_2出现在最低频,而反对称伸缩振动 ν_3出现在较高频率。



图Ⅱ−33−1　SO_2的简振模式

1. 力常数

SO_2的振动模式可以用原子质量(m_s和 m_o),O−S−O 键角(2α)和几个力常数来表示,由它们决定分子的势能。这些力常数和胡克定律非常相似。SO_2的势能公式可写成如下形式:

$$U=\frac{1}{2}[k_1(r_1^2+r_2^2)+k_\delta\delta^2] \qquad (Ⅱ-33-13)$$

式中 r_1和 r_2表示的是二个 S−O 键长的变化值,δ 是键角的变化值。S−O 键平衡时的键长为 l。k_1和 k_δ/l^2分别表示伸缩振动和弯曲振动的力常数。将经典的谐振子理论用于SO_2,可得以下公式:

$$4\pi^2\nu_3^2=\left(1+\frac{2m_o}{m_s}\sin^2\alpha\right)\frac{k_1}{m_o} \qquad (Ⅱ-33-14)$$

$$4\pi^2(\nu_1^2+\nu_2^2)=\left(1+\frac{2m_o}{m_s}\cos^2\alpha\right)\frac{k_1}{m_o}+\frac{2}{m_o}\left(1+\frac{2m_o}{m_s}\sin^2\alpha\right)\frac{k_\delta}{l^2} \qquad (Ⅱ-33-15)$$

$$16\pi^4\nu_1^2\nu_2^2=2\left(1+\frac{2m_o}{m_s}\right)\frac{k_1}{m_o^2}\frac{k_\delta}{l^2} \qquad (Ⅱ-33-16)$$

对于SO_2,$2\alpha=119.5°$,$l=0.1432$ nm。

2. 配分函数

气体的热容量可以看成是平动、转动和振动的共同作用。在室温以上,分子的转动和平动对 $\bar{C}_V$的贡献是一定的,并与温度无关。对于非线性多原子分子SO_2,转动和平动的摩尔热容分别为:

$$C_V(\mathrm{trans})=\frac{3}{2}\mathrm{R} \qquad (Ⅱ-33-17)$$

$$\bar{C}_V(\mathrm{rot})=\frac{3}{2}\mathrm{R} \qquad (Ⅱ-33-18)$$

而振动对 $\bar{C}_V$的贡献随温度而改变,可以用振动的配分函数来计算:

$$\bar{C}_V(\mathrm{vib}) = R\frac{\partial}{\partial T}\left(T^2\frac{\partial \ln q_{\mathrm{vib}}}{\partial T}\right) \qquad (\text{Ⅱ}-33-19)$$

其中振动的配分函数

$$q_{\mathrm{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-6} q_i^{HO} \qquad (\text{Ⅱ}-33-20)$$

式中的 q_i^{HO} 是频率 ν_i 的第 i 个正则模式的谐振配分函数。

谐振子的能级是由 $\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)h\nu$ 决定：

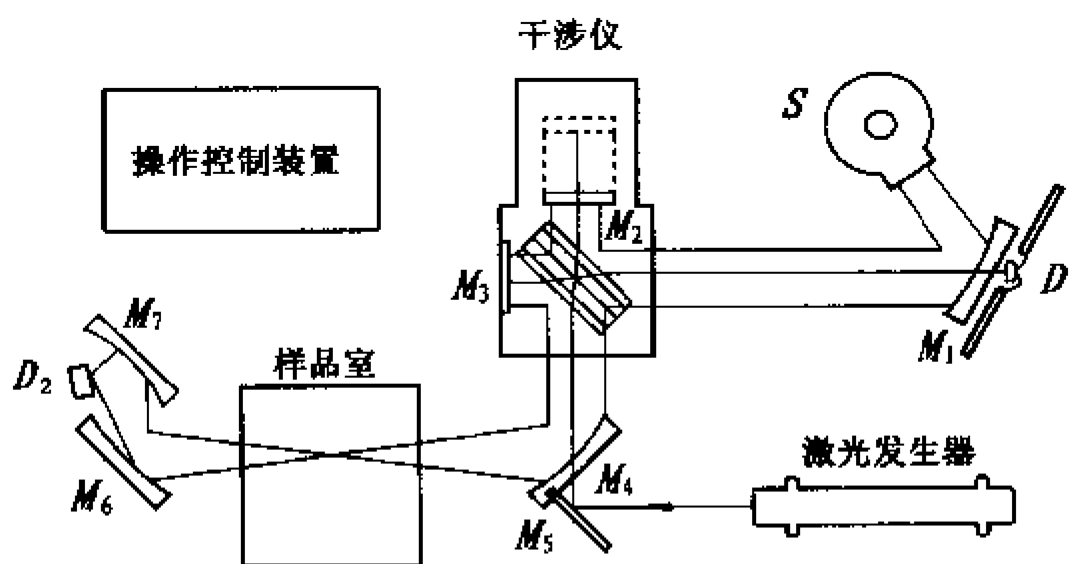
$$q_i^{HO} = \sum_{\upsilon=0}^{\infty} e^{-\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)h\nu_i/KT} = \frac{e^{-h\nu_i/KT}}{1-e^{-h\nu_i/KT}} \qquad (\text{Ⅱ}-33-21)$$

由(Ⅱ－33－21)代入(Ⅱ－33－20)，再代入(Ⅱ－33－19)，求导计算可得：

$$\bar{C}_V(\mathrm{vib}) = R\sum_i \frac{u_i^2 e^{-u_i}}{(1-e^{-u_i})^2} \qquad (\text{Ⅱ}-33-22)$$

式中 $h\nu_i/KT = 1.4388\,\overline{\nu_i}/T = 3.3u_i$。

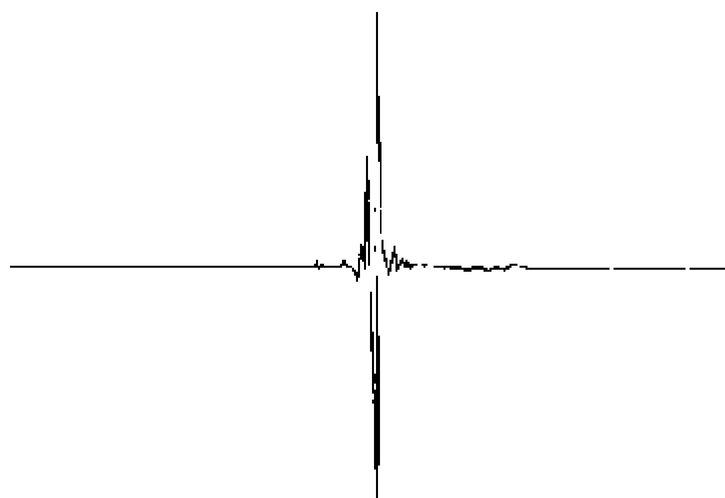
三、本实验所用的 FTIR 光谱仪的主体是一台迈克尔逊干涉仪。其结构原理如图Ⅱ－33－2所示。光源 S 发射的红外光进入干涉仪，干涉仪是由相互成直角的平面镜和与它们成 45°的分束器组成。M_2 是动镜，M_3 是固定镜。分束器是覆盖在 KBr 透明基底上的镀锗薄膜，它能将光源 S 发出的红外光经凹面镜 M_1 反射到分束器时，一半的光直接透射到固定镜 M_3，另一半光经反射到达动镜 M_2，这两束光分别从固定镜 M_3 反射和从动镜 M_2 透射回分束器，在分束器重新组合，并根据动镜对固定镜的相对位置产生相长和相消干涉。随着动镜每移动 1/4 波长，就重复相长和相消干涉形成正弦波形。这束相干光通过能产生选择吸收的样品，然后再经 M_6 和 M_7 到达检测器 D_2。在宽带红外光源的每个频率都产生同样的过程。故检测器 D_2 所得的信号是所有这些调制的正弦波的加和，产生如图Ⅱ－33－3 所示的干涉图。此相干图曲线可用傅立叶变换公式表示



图Ⅱ－33－2　FTIR 光谱仪结构示意图

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu)\cos 2\pi\nu x\,\mathrm{d}\nu \qquad (\text{Ⅱ}-33-23)$$

式中 $I(x)$ 为干涉图，x 为光程差，ν 为波数，$B(\nu)$ 是光谱分布图。因为干涉仪得到的是光谱的干涉图，为了重现直观的红外光谱图，必须对上式进行傅里叶逆变换



图Ⅱ-33-3 傅里叶变换红外干涉图

$$B(\nu)=\int_0^{\infty} I(x)\cos 2\pi\nu x\,dx \qquad (Ⅱ-33-24)$$

这一变换由计算机进行。

与上述变换同时，还用激光器产生一个单独的信号，该信号对动镜移动是时间连锁的。测量激光谱线的干涉图即可确定动镜的位置，从而使红外光谱的波数非常精确。

由于本仪器相干图的每一个信息都来自所给定的整个频率范围，检测器同时检测所有的频率，它使测量速率大大加快。若增加扫描次数，进行多次测量平均，可提高信噪比。在干涉仪中由于没有色散和滤波装置，不用狭缝，所以能量损失极小。仪器的分辨率取决于动镜移动距离，移动距离越大，分辨率越高。这样干涉仪在高分辨率的情况下仍能收集到大量的能量，从而提高了灵敏度。

本实验所用的NICOLET FTIR 360仪带有FT-IR光谱的高级软件包OMNIC E S P，具有智能化平台。作为窗口软件的应用程序，其菜单式排列可以灵活地采集、显示和处理谱图数据。

Ⅲ. 仪器 试剂

Nicolet 360 红外光谱仪

NaCl和KCl单晶为窗口的气体样品池

真空系统

浓HCl、浓H_2SO_4和SO_2气体

Ⅳ. 实验步骤

一、系统检漏

按图Ⅱ-33-4接好真空系统。开启真空泵，对系统及储气瓶抽气后，关闭抽气活塞。如果真空表读数在数分钟内不变，则认为系统正常。如果读数有变化，则须检查系统，直至正常。

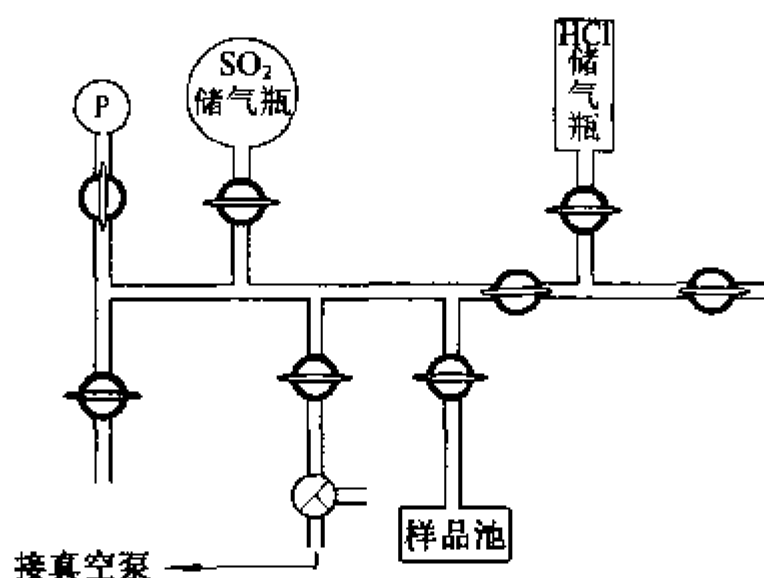
二、气体制备

1. HCl气体

以浓盐酸缓慢滴入浓硫酸中制得HCl气体，再通过浓硫酸进一步干燥后存入已抽成真空的储气瓶备用。

红外气体样品池以NaCl单晶为窗口（注意防潮，样品池放入内有干燥剂的塑料袋，扎紧袋口，仅露出抽气管），将样品池接上真空系统后抽空系统及样品池，再依次关闭样品池的活塞及系

统进气活塞。慢慢打开储气瓶活塞，放出很少量气体，同时观察真空表头，使往样品池中通入约 6 kPa(45 mmHg)HCl 气体，随即关闭储气瓶活塞和样品池活塞，并抽空系统。取下 HCl 气体样品池待测。



图Ⅱ-33-4 气体制备真空系统

2. CO 气体

在抽真空的气体池中通入少量煤气备用。

3. SO_2 气体

取一干净的带二个夹子的球胆，与 SO_2 钢瓶相连，注意小心开启钢瓶阀门(防止吸入鼻内!)，放松夹子，装入适量(<101.3 kPa)的 SO_2 气体，关闭阀门，球胆用夹子夹紧以防漏气。将装好气的球胆接在真空系统的进气活塞的接口上，系统抽气后关闭抽气活塞，依次开启进气活塞和储气瓶活塞，打开夹子，挤压球胆，将气体转移至真空系统上的储气瓶中关紧活塞，供长期保存备用。

将气体样品池(KCl 单晶为窗口)接上真空系统，抽空样品池，再依次关闭样品池的活塞及系统活塞。小心慢慢打开储气瓶活塞，放出很少量气体，同时观察真空表头，使往样品池中通入约 10 Torr(1333.2Pa)的 SO_2 气体，随即关闭储气瓶活塞和样品池活塞，并抽空系统。取下 SO_2 气体样品池待测。

三、红外光谱测量

分别对上述已制备好的气体样品进行测量。把气体样品池放入 FTIR 光谱仪的样品室中，调整气体池的位置，使透过率最大。设定扫描范围 4000～400 cm^{-1}；扫描次数为 32；分辨率为 4 cm^{-1}。对 HCl 样品则再以小于 2 cm^{-1} 分辨率扫描一次，以得到清晰区分 $H^{35}Cl$ 和 $H^{37}Cl$ 同位素振转精细结构的红外谱图。实验的本底可在相同条件下对空光路或空池的扫描得到。放大 HCl 谱图，标明各个谱峰的波数，打印实验结果。

在 CO 样品谱图中找出基频为 2100 cm^{-1} 处左右的 P 支和 R 支，放大其精细结构，标峰和打印。

四、实验结束后，将样品池抽空复原，关闭真空系统。

Ⅴ. 数据处理

一、HCl

1. 在 HCl 谱图上标出 P 支和 R 支，并分别标出 $H^{35}Cl$ 和 $H^{37}Cl$ 各谱线频率对应的 J'' 和 J'

值。确定 $\tilde{\nu}=c+dm+em^2$ 中的 c、d、e 值，并与理论值公式比较。计算基态转动常数 B_0 和 $v=1$ 时的转动常数 B_1。

2. 分别计算 $H^{35}Cl$ 和 $H^{37}Cl$ 的平衡转动常数 B_e、平衡振动—转动耦合常数 α_e，并求出相应的核间距 R_e、R_0 和 R_1。

3. 若已知 HCl 振动倍频谱带的 $\tilde{\nu}_{0\to2}=5668.0\ cm^{-1}$，计算机械振动频率 $\tilde{\omega}_e$、非谐性系数 x_e 和力常数 k_e。

4. 计算光谱离解能 D_e、零点振动能 E_0、热力学离解能 D_0 和摩尔离解能。

5. 求出摩斯势能曲线的 β、D_e，并绘出摩斯势能曲线。

6. 按玻耳兹曼(Boltzmann)分布得 $\bar{n}_J \propto (2J+1)e^{-J(J+1)\Theta_r/T}$，其中 $\Theta_r=\dfrac{h^2}{8\pi^2 Ik}$，称转动特征温度。求转动能级相对集居数达最大时的 J_{max} 值，并与实验中谱线的相对强度进行比较。

二、CO

找出煤气的 IR 谱图中的 CO 峰，同上处理。已知 CO 振动倍频谱带的 $\tilde{\nu}_{0\to2}=4263.84\ cm^{-1}$。

三、SO_2

1. 对 SO_2 红外谱图指认基频 $\tilde{\nu}_1$、$\tilde{\nu}_2$ 和 $\tilde{\nu}_3$，说明理由，并解释其余的谱峰。

2. 由方程式(Ⅱ－33－14)和(Ⅱ－33－16)计算力常数 k_1 和 k_δ/l^2。

3. 计算配分函数

根据所测的 $\tilde{\nu}_1$、$\tilde{\nu}_2$ 和 $\tilde{\nu}_3$ 代入(Ⅱ－33－22)式及 $\bar{C}_V=3R+\bar{C}_V(vib)$ 分别计算在 298 K 和 500 K 的 $\bar{C}_V$。(由热化学方法直接测量 C_p，从 $\bar{C}_V=\bar{C}_p-R$ 得到在 298 K 和 500 K 时的 $\bar{C}_V$ 值分别为 30.5 $J\cdot K^{-1}$ 和 37.7 $J\cdot K^{-1}$。)

Ⅵ. 评注启示

一、在更仔细的数据处理中，经验公式 $\tilde{\nu}=c+dm+em^2$ 可增加 gm^3 项，成为 $\tilde{\nu}=c+dm+em^2+gm^3$，这样可再引入对非刚性转子模型的校正。有兴趣的同学可用该公式处理实验数据。

二、红外光谱在有机官能团鉴定、化学结构分析和表面化学、催化及电化学等领域都得到广广泛的应用。如红外光谱法对催化剂表面络合物的研究，红外光谱法跟踪研究催化，原位红外光谱研究表面吸附和表面反应，红外光谱法测定分子筛的硅铝比等等，并有大量的研究成果报道。红外光谱实验技术已成为化学研究工作者必不可少的基本功。

Ⅶ. 提问思考

一、为什么在红外区能看到转动谱线的结构？它和在微波区的纯转动谱线是否一致？

二、讨论公式 $\tilde{\nu}=c+dm+em^2+gm^3$ 中 c、d、e、g 的物理意义。

三、为什么 HCl 的相邻谱线间隔随 m 的增加而减小？

四、在水煤气中，一般含有比例不定的 CO、CO_2、H_2O、CH_4、HCHO 等气体，你能否在红外谱图上逐一指认？

五、在 SO_2 谱图上，除三个最强的基频外还有另外的谱峰。请指出它们对应于什么分子的

振动,并作出谱峰的归属。

Ⅶ. 参考资料

1 邓景发,范康年.物理化学.北京:高等教育出版社,1993.490

2 徐光宪,王祥云.物质结构.第二版.北京:高等教育出版社,1987.371

3 赫茨堡著.分子光谱与分子结构:第二卷.多原子分子的红外光谱和拉曼光谱.王鼎昌译.北京:科学出版社,1986

4 David P, Shoemaker, et al. Experiments in Physical Chemistry. New York: McGraw - Hill, 1989

第三部分 仪 器

仪器一 气 压 计

测定大气压力的仪器称气压计。气压计的种类很多，实验室常用的有福廷(Fortin)式气压计、固定杯式气压计和数字式气压计。

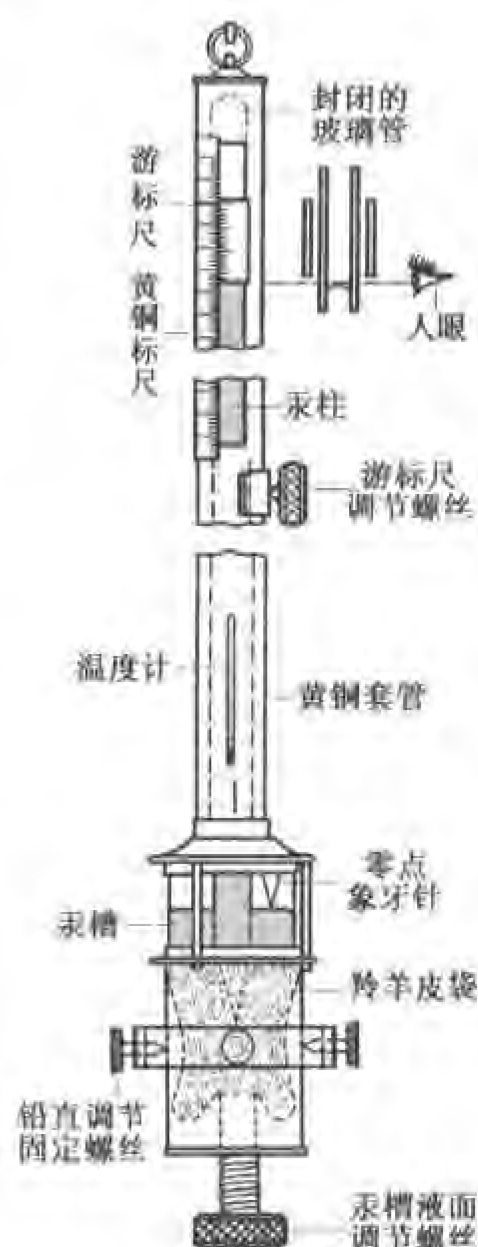
Ⅰ. 福廷式气压计

一、结构原理

福廷式气压计是一种单管真空汞压力计，其结构如图Ⅲ－1－1所示。

福廷式气压计是以汞柱来平衡大气压力。大气压力的单位通常以国际单位 Pa 或 kPa 表示；有人则直接沿用汞柱的高度(mmHg)表示；在气象学上也常用 bar 或 mbar 作单位。它们之间的换算关系见附录表Ⅴ－5－2。

福廷式气压计主要结构为一根长 90 cm、上端封闭的玻璃管，管中盛有汞，倒插入下部汞槽内。玻璃管中汞面上部是真空，汞槽下部是用羚羊皮袋作为汞储槽，它既与大气相通但汞又不会漏出。在底部有一调节螺旋，可用来调节汞面的高度。象牙针的尖端是黄铜标尺刻度的零点，利用黄铜标尺上的游标尺，读数的精度可达 0.1 mm 或 0.05 mm。



图Ⅲ－1－1 福廷式气压计结构示意图

可以看出，当大气压力与汞槽内的汞面作用达到平衡时，汞就会在玻璃管内上升到一定高度，通过测量汞的高度，就可确定大气压力的数值。

二、气压计的使用方法

1. 铅直调节

福廷式气压计必须垂直放置。在常压下，若与铅直方向相差 1°，则汞柱高度的读数误差大约为 0.015%。为此，在气压计下端，设计一固定环。在调节时，先拧松气压计底部圆环上的三个螺旋，令气压计铅直悬挂，再旋紧这三个螺旋，使其固定。

2. 调节汞槽内的汞面高度

慢慢旋转底部的汞面调节螺旋，使汞槽内的汞面升高，利用汞槽后面白瓷板的反光，注视汞

面与象牙针间的空隙，直至汞面恰好与象牙针尖相接触，然后轻轻扣动铜管使玻璃管上部汞的弯曲处于正常状态，这时象牙针与汞面的接触应没有什么变动。

3. 调节游标尺

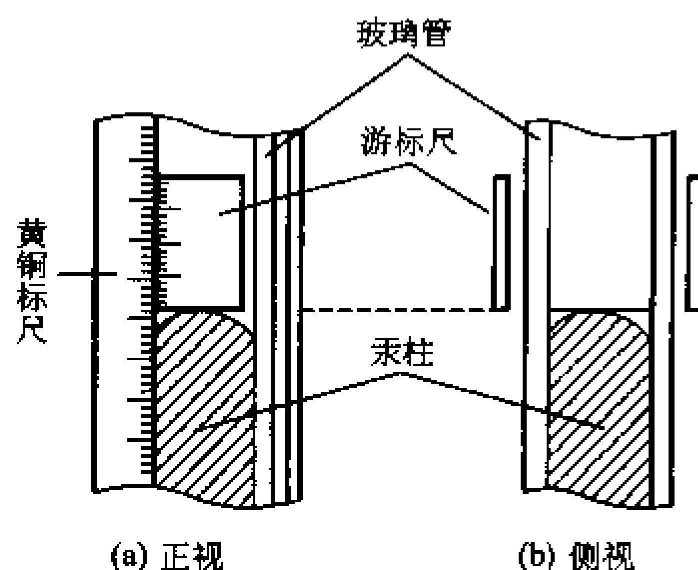
转动游标尺调节螺旋，使游标尺的下沿边与管中汞柱的凸面相切，这时观察者的眼睛和游标尺前后的两个下沿边应在同一水平面。见图Ⅲ－1－2。

4. 读数

游标尺的零线在标尺上所指的刻度，为大气压力的整数部分(mm 或 kPa)，再从游标尺上找出一根恰与标尺某一刻度相吻合的刻度线，此游标尺刻度线上的数值即为大气压力的小数部分。

5. 整理工作

向下转动汞槽液面调节螺旋，使汞面离开象牙针，记下气压计上附属温度计的温度读数，并从所附的仪器校正卡片上读取该气压计的仪器误差。



图Ⅲ－1－2　游标尺位置的调节示意图

三、气压计读数的校正

当气压计的汞柱与大气压力相平衡时，则 $p_{大气}=g\cdot\rho\cdot h$，但汞的密度 ρ 与温度有关，重力加速度 g 随测量地点不同而异。因此，规定以温度为 0 ℃，重力加速度 $g=9.806\ 65\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}$ 条件下的汞柱为标准来度量大气压力，此时汞的密度 $\rho=13.595\ 1\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$。凡是不符上述规定所读得的大气压力值，除仪器误差校正外，在精密的测量工作中还必须进行温度、纬度和海拔高度的校正。

1. 仪器误差校正

由汞的表面张力引起的误差，汞柱上方残余气体的影响，以及压力计制作时的误差，在出厂时都已作了校正。在使用时，由气压计上读的示值，首先应按制造厂所附的仪器误差校正卡上的校正值 Δ_K 进行校正。

2. 温度校正

在对气压计进行温度校正时，除了考虑汞的密度随温度的变化外，还要考虑标尺随温度的线形膨胀。设 α 为汞的膨胀系数，β 为刻度标尺的线膨胀系数，p_0 为 0 ℃时的大气压力。那么，经温度校正后的校正值可由下式计算

$$\Delta_t=p_t-p_0=-\frac{(\alpha-\beta)t}{1+\alpha t}p_t \qquad (Ⅲ-1-1)$$

已知汞的 $\alpha=(181792+0.175t/℃+0.035116(t/℃)^2)\times10^{-9}℃^{-1}$，黄铜的 $\beta=18.4\times10^{-6}℃^{-1}$。将 α、β 值和室温 t 代入(Ⅲ－1－1)式，即可求得温度校正值 Δ_t。在测量精确度要求不高的情况下，上式也可简化为：

$$\Delta_t=-1.63\times10^{-4}t\cdot p_t \qquad (Ⅲ-1-2)$$

在实际使用中，可查阅附录表Ⅴ－5－3 的数据，该表列出了不同大气压力下的温度校正值，只要将压力计上读得的示值减去该压力、温度条件下的校正值即为 p_0。

3. 纬度和海拔高度的校正

由于国际上用水银压力计测定大气压时，是以纬度 45°的海平面上重力加速度

$9.806\ 65\ m \cdot s^{-2}$为准的。而实验中各地区纬度和海拔高度不同，重力加速度值也就不同，所以要作纬度和海拔高度的校正。设测量地点的纬度为 L，海拔高度为 H，则校正值分别为：

纬度校正值：
$$\Delta_L = -2.66 \times 10^{-3} p_t \cos 2L \qquad (Ⅲ-1-3)$$

海拔高度校正值：
$$\Delta_H = -3.14 \times 10^{-7} H p_t \qquad (Ⅲ-1-4)$$

在实际使用中，可查阅附录表Ⅴ－5－5和Ⅴ－5－6的数值。

经上述各项校正之后的真实大气压力数值为：

$$p = p_t + \Delta_K + \Delta_t + \Delta_L + \Delta_H \qquad (Ⅲ-1-5)$$

必须指出，在使用(Ⅲ－1－5)式，特别是利用上述附录的三个表时，均须注意各校正项之正负。Δ_K的正负由说明书中给定；若实验时室温大于0 ℃，Δ_t值为负，若室温小于0 ℃，则 Δ_t值为正；实验地点纬度小于45°时，Δ_L值为负，大于45°时，则 Δ_L为正；一般实验地点均在海拔高度之上，所以 Δ_H值为负。

4. 校正举例

若在上海地区测量大气压力，上海所处的纬度，可近似地认为北纬31.15°，即 $L = 31.15°$，海拔高度可近似地看作 $H = 25$ m，测量时室温为25 ℃，气压计上的示值 $p_t = 1.013\ 11 \times 10^5$ Pa。试计算其真实大气压值。

解：

(1) 仪器误差　由仪器说明书中查得：

$$\Delta_K = +13 \text{ Pa}$$

(2) 温度校正　其校正值可用(Ⅲ－1－2)式计算，因室温为25 ℃，所以有

$$\Delta_t = -1.63 \times 10^{-4} t \cdot p_t = -1.63 \times 10^{-4} ℃^{-1} \times 25℃ \times 1.013\ 11 \times 10^5 \text{Pa} = -413 \text{ Pa}$$

(3) 纬度校正　其校正值可用(Ⅲ－1－3)式，$L = 31.15°$则有

$$\Delta_L = -2.66 \times 10^{-3} p_t \cos 2L = -2.66 \times 10^{-3} \times 1.013\ 11 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \cos(2 \times 31.15) = -125 \text{ Pa}$$

(4) 海拔校正　其校正值可用(Ⅲ－1－4)式计算，$H = 25$ m，则

$$\Delta_H = -3.14 \times 10^{-7} H p_t = -3.14 \times 10^{-7} \text{m}^{-1} \times 25\text{m} \times 1.013\ 11 \times 10^5 \text{Pa} \approx -0.79 \text{ Pa}$$

所以该测量的真实大气压力值为：

$$p = p_t + \Delta_K + \Delta_t + \Delta_L + \Delta_H = 1.013\ 11 \times 10^5 \text{Pa} + 13\text{Pa} - 413\text{Pa} - 125\text{Pa} - 1\text{Pa} = 1.007\ 83 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Ⅱ. 固定杯式气压计

固定杯式气压计和福廷式气压计大同小异，水银是装在体积固定的杯中，读气压数值时，只需读玻璃管中水银柱的高低位置，而不要调节杯中的水银面。当气压变动时，杯内水银面的升降已计入气压计的标度，由铜管上刻度的长度来补偿。气压计所用的玻璃管和水银杯内径经严格控制，并与铜管上的刻度标尺配合。故所得气压读数的精确度并不低于福廷式气压计。至于仪器误差、温度、纬度和海拔高度等项校正，与上述福廷式校正完全相同。

在使用固定杯式气压计时，先旋转调节游标螺旋，使游标尺下边缘水平地与水银柱凸顶相切，调节时游标尺最好由上而下降到水银柱面。读数时眼睛应和水银柱凸顶同一高度。从游标尺下边缘即可读出水银柱高度。调节游标前可用手指轻轻弹击气压计上端，以减小毛细管效应和吸附所引起的误差。

Ⅲ. 数字式气压计

数字式气压计是近年来随着电子技术和压力传感器的发展而产生的新型气压计。由于其质量轻、体积小、使用方便和数据直观，更因无汞污染而将逐渐替代上述传统的气压计。

数字式气压计的工作原理是利用精密压力传感器，将压力信号转换成电信号，由于该电信号较微弱，还需经过低漂移、高精度的集成运算放大器放大后，再由 A/D 转换器转换成数字信号，最后由数字显示器输出。其分辨率可达到 0.01 kPa，甚至更高。

数字式气压计使用极其方便，只需打开电源预热 15 min 即可读数。但须注意，应将仪器放置在空气流动较小，不受强磁场干扰的地方。

Ⅳ. 参考资料

1 Weissberger A(Ed). Techniques of Chemistry, Vol Ⅰ: Physical Methods of Chmistry, pt v: Determination of Thermodynamic and Surface Properties(Ed by Weissberger A and Rossiter B W). John Wiley & Sons, Inc, 1971. 24

2 Shoemaker D P, Garland C W, Nibler J W. Experiments in Physical Chemistry. 5th edn. New York: McGraw-Hill Book Company, 1989. 720

3 北京大学化学系物理化学教学小组. 物理化学实验. 第四版. 北京:北京大学出版社,2002. 207

仪器二　气体钢瓶减压阀

在物理化学实验中，经常要用到氧气、氮气、氢气和氩气等气体。这些气体一般是储存在专用高压气体钢瓶中，使用时通过减压阀使气体压力降至实验所需范围，再经过其他控制阀门细调，输入使用系统。

最常用的减压阀为氧气减压阀，简称氧压表。

Ⅰ. 氧气减压阀的工作原理

氧气减压阀的外观及工作原理见图Ⅲ-2-1 和Ⅲ-2-2。

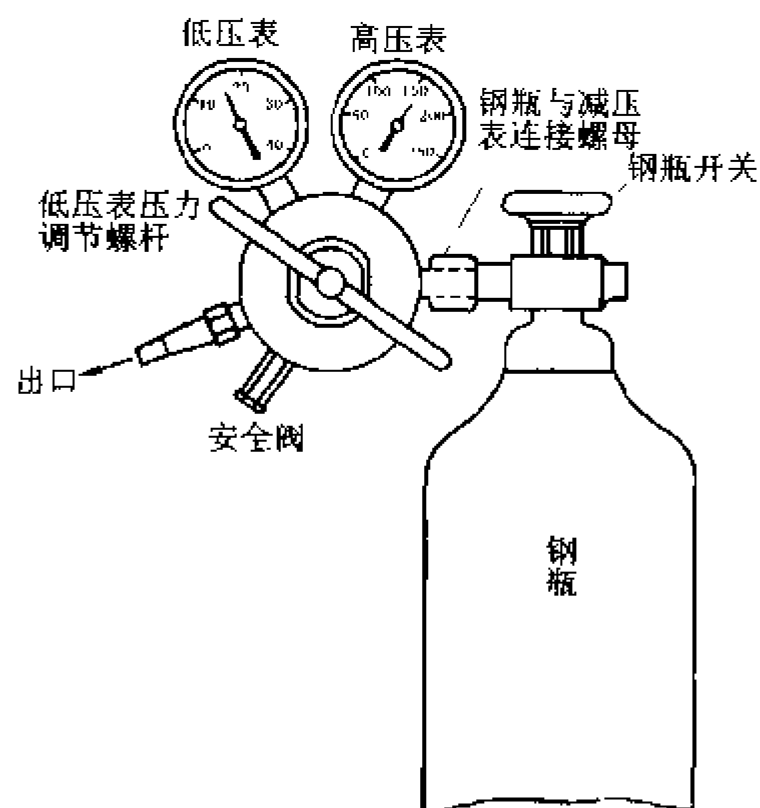
氧气减压阀的高压腔与钢瓶连接，低压腔为气体出口，通往使用系统。高压表的示值为钢瓶内储存气体的压力。低压表的出口压力可由调节螺杆控制。

使用时先打开钢瓶总开关，然后顺时针转动低压表压力调节螺杆，使其压缩主弹簧并传动薄膜、弹簧垫块和顶杆而将活门打开。这样进口的高压气体由高压室经节流减压后进入低压室，并经出口通往工作系统。转动调节螺杆，改变活门开启的高度，从而调节高压气体的通过量并达到所需的减压压力。

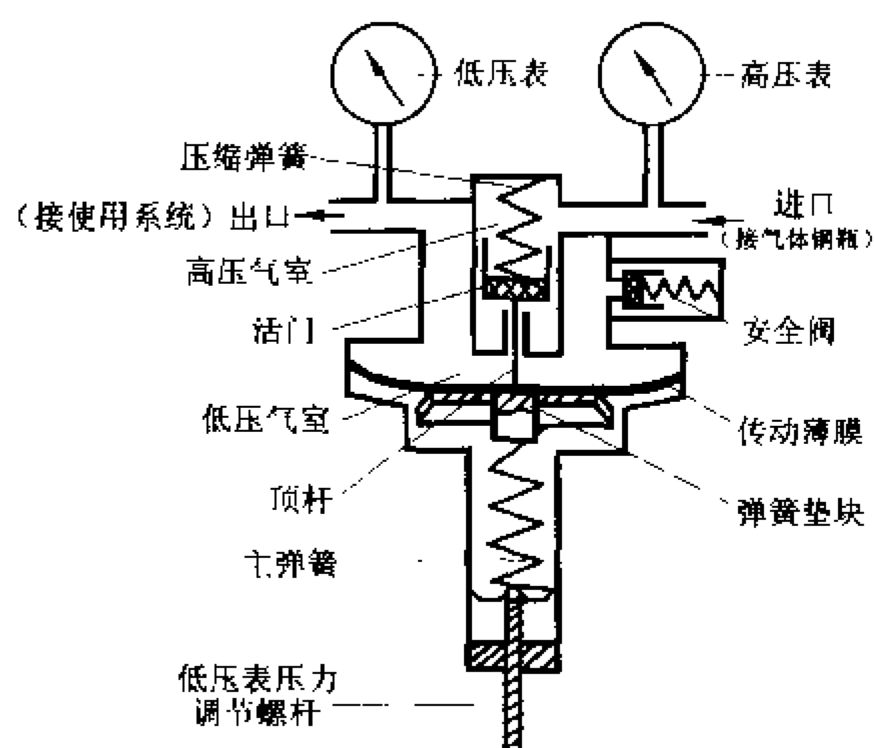
减压阀都装有安全阀，它是保护减压阀安全使用的装置，也是减压阀出现故障的信号装置。如果由于活门垫、活门损坏或由于其他原因，导致出口压力自行上升并超过一定许可值时，安全阀会自动打开排气。

Ⅱ. 氧气减压阀的使用方法

一、按使用要求的不同，氧气减压阀有多种规格。最高进口压力大多为 150 $kg \cdot cm^{-2}$（约



图Ⅲ 2-1 安装在气体钢瓶上的氧气减压阀示意图



图Ⅲ-2-2 氧气减压阀工作原理示意图

150×10^5 Pa)，最低进口压力不小于出口压力的 2.5 倍。出口压力规格较多，一般为 0～1 kg·cm^{-2}（约 1×10^5 Pa)，最高出口压力为 40 kg·cm^{-2}（约 40×10^5 Pa)。

二、安装减压阀时应确定其连接规格是否与钢瓶和使用系统的接头相一致。减压阀与钢瓶采用半球面连接，靠旋紧螺母来使其完全吻合。因此，在使用时应保持该两个半球面的光洁，以确保良好的气密效果。安装前可用高压气体吹除灰尘。必要时也可用聚四氟乙烯等材料作垫圈。

三、氧气减压阀应严禁接触油脂，以免发生火警事故。

四、停止工作时，应先将钢瓶总开关关紧，然后将减压阀中余气放净，最后拧松调节螺杆以免弹性元件长久受压变形。

五、减压阀应避免撞击振动，不可与腐蚀性物质相接触。

Ⅲ. 其他气体减压阀

对于有些气体，例如氮、空气、氩等永久气体，可以采用氧气减压阀，但还有一些气体，如氨等腐蚀性气体，则需要专用减压阀。目前常见的有氮气、空气、氢气、氨、乙炔、丙烷和水蒸气等专用减压阀。

这些减压阀的使用方法及注意事项与氧气减压阀基本相同。但必须指出：第一，专用减压阀一般不用于其他气体；第二，为了防止误用，有些专用减压阀与钢瓶之间采用特殊连接口，例如氢气和丙烷均采用左牙纹，也称反向螺纹，乙炔的进口用轧蓝，出口也用左牙纹等等。安装时都应特别注意。

仪器三　数字式精密温度温差测量仪

数字式精密温差测量仪是近年来数字电子技术发展的产物。该仪器具有与贝克曼(Beckmann)温度计相同的功能，主要用于精密的温差测量。由于其灵敏度高、操作方便、数据直观和无汞污染等特点，正在逐渐替代传统的贝克曼温度计。数字式精密温差测量仪有多种型号，此处以南京大学应用物理研究所生产的 JDT－2A 型为例说明其原理和功能。

Ⅰ. 测量原理及性能

该仪器的硬件框图见图Ⅲ－3－1。温度传感器将温度信号转换成电压信号，经过由多级放大器组成的测量放大电路的放大后转变成相应的模拟电压量，再由数模(A/D)转换器将模拟信号转换成数字信号，然后由单片机连续采集该数字信号并经过滤波和线形校正，最后的测量结果由四位半的数码管显示，或通过 RS232 通讯口输出。

由于仪器采用了全集成电路设计，具有重量轻、体积小和高稳定性等特点。主要技术指标如下：

电源电压：190～240 V/50 Hz　　环境温度：－10～40 ℃

测量温差：40 ℃　　稳定度：±0.001 ℃(温差范围：－5～＋5 ℃)

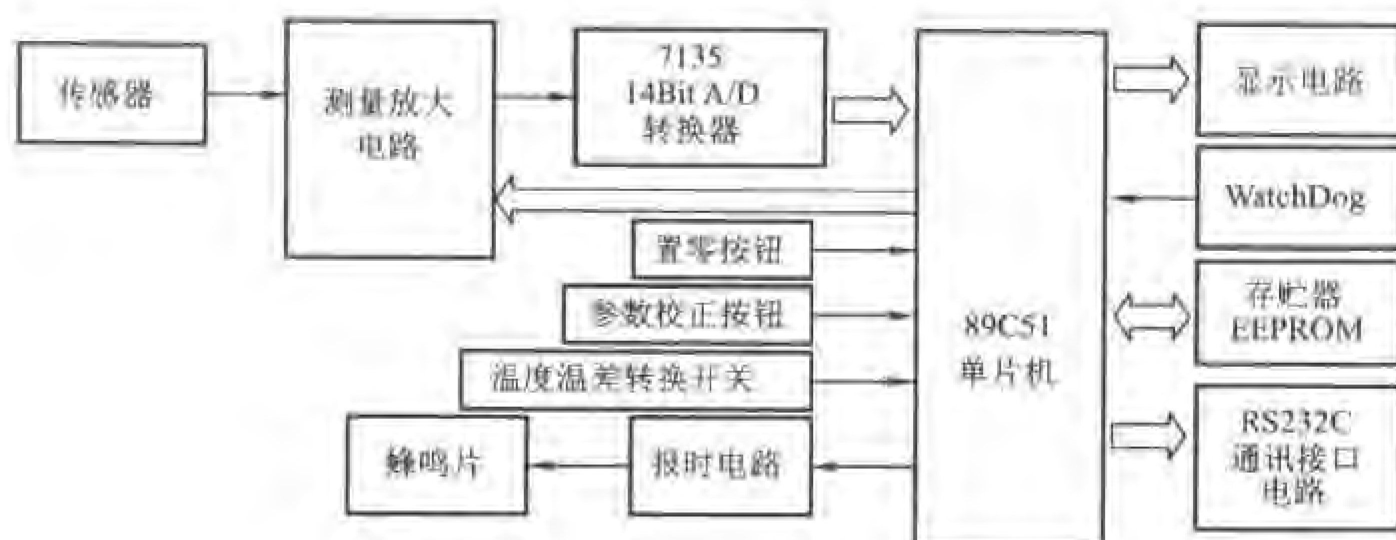
测量温差的温度范围：　－20～＋80 ℃

Ⅱ. 使用方法

一、将探头插入恒温槽中。

二、开启电源开关，数码显示管即显示一任意值，预热 5 min。

三、待显示数值稳定后，按下“置零”键并保持 2 s，此时显示值为 0.000，此值即为参考值 T_0。



图Ⅲ－3－1　精密温差测量仪硬件框图

四、实验开始后，被测量的体系温度发生变化，数码显示管不断显示体系的温差变化值。当需要测量体系温差时，只需按一下"保持"键，此时显示稳定的温差值 T_1（即 ΔT，因为 $T_0=0$）。记录完数据后，再按一下"保持"键，则数码显示管又开始不断显示体系当时的温差值。如需再一次记录数据，则可再按一下"保持"键。

如果用通讯接口将仪器与计算机相连，则可记录下完整的实验数据。

Ⅲ．注意事项

一、恒温槽的搅拌电动机不得有漏电现象。

二、仪器应放于无强电磁场干扰的地方。

三、仪器上的探头严禁弯折及在大于 120 ℃ 的被测温度下使用。

四、探头的最前端是感温点，实验时应尽量将其靠近被测点。

仪器四　X 射线多晶衍射仪

获得多晶衍射图的方法有两种：照相法和衍射仪法。照相法使用感光胶片记录衍射强度，如德拜－谢乐照相法。而衍射仪法采用 X 射线检测器来检测衍射强度及衍射方向，通过测量记录系统及计算机处理得到多晶衍射数据并可作出衍射图谱。

X 射线多晶衍射的仪器有多种多样，但其基本组成均包括：X 射线发生器、衍射测角仪、X 射线探测器以及仪器控制、数据采集和处理系统。

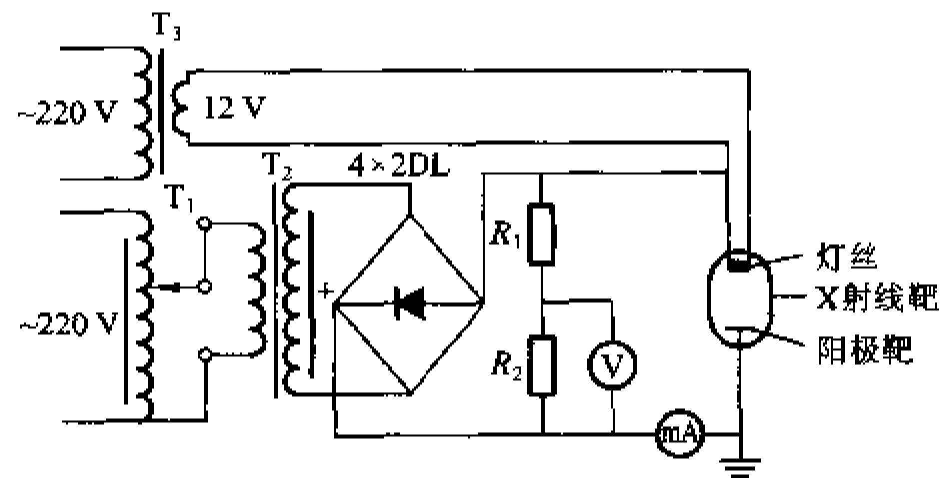
Ⅰ．X 射线发生器

X 射线发生器主要由 X 射线管、高压发生器、管压管流稳定电路和各种保护电路等组成。

一、电源

图Ⅲ－4－1 是一种用于产生 X 射线的简易电源系统。高压变压器 T_2 的初级接一自耦变压器 T_1，使 T_2 次级输出的交流高压可在 10－50 kV 范围内连续调节。桥式整流电路采用四个

2DL 型高压硅柱。T_3为灯丝变压器，加热电流可在 0～50 mA 范围内调节。由于操作电压较高，故将阳极接地以保证安全，所以，毫安表的负端处于地电位，用于监测 X 射线直流工作电压的伏安表正端也可近似地看作处于地电位。



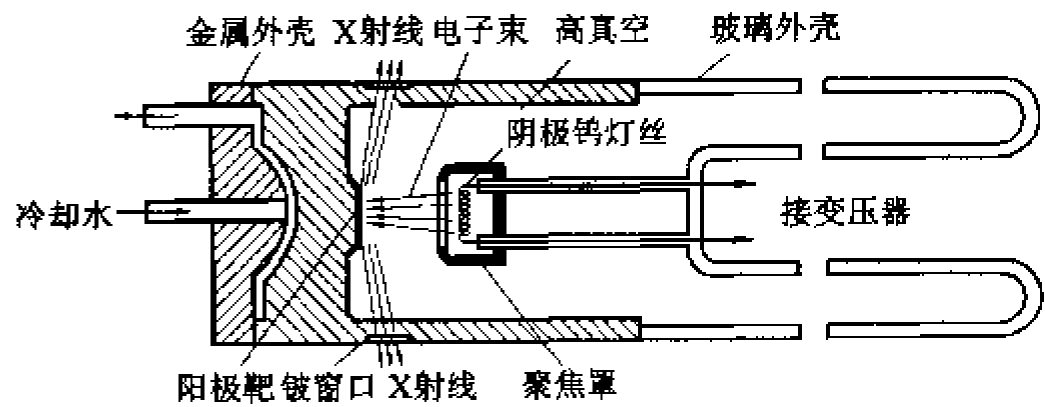
图Ⅲ－4－1　自整流 X 射线发生器主要线路

二、X 射线管

结构分析用的热灯丝型 X 射线管是一个封闭式的高真空热阴极电子管，其基本构造如图Ⅲ－4－2所示。阴极由绕成螺丝形的钨丝制成，其周围包以阴极聚焦套管。阴极电流将钨丝加热到 2500 K 以上。由阴极发射出的电子流撞击到阳极靶上。衍射实验最常用的阳极靶材料为铜、铁、钼及钴等，因为这些金属熔点高、导热性能好、蒸气压低，更为重要的是其发出的 X 射线波长与晶体的晶面间距相近。

从阳极靶表面辐射出来的 X 射线强度与辐射方向有关，垂直于电子束方向上的 X 射线强度最大。所以，最好沿靶面方向接收 X 射线。但是不够光洁的靶面将会吸收这些 X 射线。因此，实际设计时常把窗口开在与靶面成 6°交角的方向上。

靶面上受电子束轰击的地方叫焦斑，它是发射 X 射线的关键部位。焦斑上单位面积的发射功率是衡量 X 射线管质量的重要指标。焦斑的形状与灯丝有关，螺线形灯丝产生长方形焦斑，其大小一般为 1 mm×10 mm 左右。这样，在 X 射线管周围可投影出两个线状和两个近乎点状的 X 射线束。



图Ⅲ－4－2　X 射线管平面示意图

作为 X 射线管窗口的材料，以铍最为理想。它既能使管子保持较高真空度，而对 X 射线的

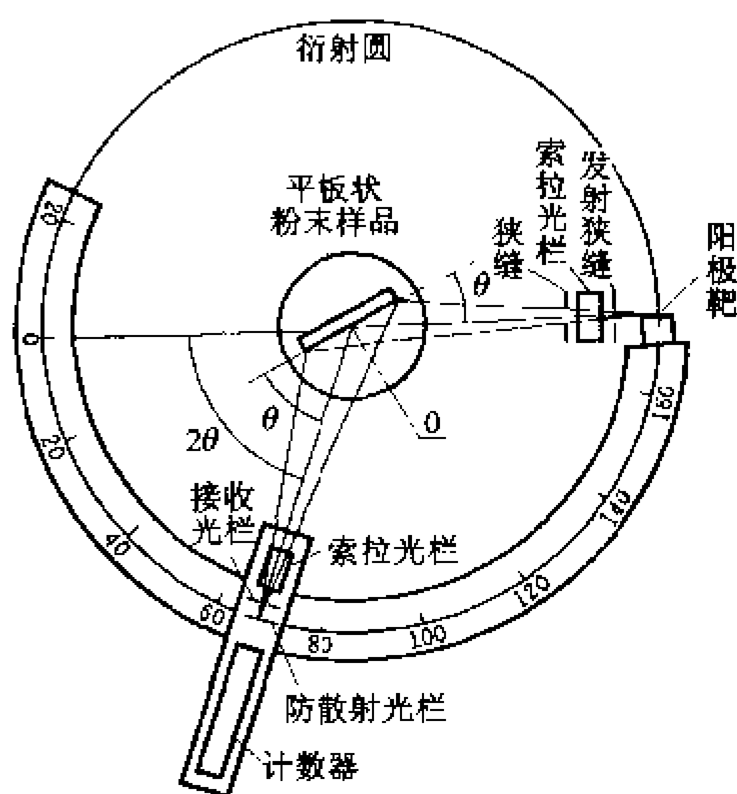
吸收又很少。例如,0.5 mm厚的铍窗口,对 Cu K_α 射线的透过系数达0.93,对 Mo K_α 则更高达0.98。

Ⅱ.测角仪

测角仪用于控制样品的方向,探测器的位置,以精确测量衍射角度。它是X射线衍射仪的核心组成部分。图Ⅲ-4-3为测角仪的示意图。测角仪由两个同轴的分别装有步进马达的圆形盘组成,用于固定样品及探测器。样品位于测角仪的中心,X射线通过入射光栏照射到样品的表面。在测试时,样品围绕中心轴转动改变入射线与样品表面的夹角 θ,探测器则同时绕中心轴转动在相应的角度 2θ 方向测定衍射强度。根据测试要求,样品圆和测角仪圆的 θ 和 2θ 分别驱动,也可以1:2的角速度联合驱动。

衍射仪的衍射几何有两大类型:平行光束型和聚焦光束型。商用粉末衍射仪一般使用Bragg-Brentano聚焦原理,如图Ⅲ-4-4所示。测试样品的表面中心位于测角仪圆的中心,X射线源的焦点 F 和探测器狭缝 G 位于测角仪圆上,其半径 R 值为仪器的固定参数。而X射线源的焦点 F、样品的表面和探测器的接收狭缝 G 都同时位于聚焦圆上,其半径随入射线与样品的表面夹角 θ 改变。聚焦圆的半径 l 与 θ 角的关系为:

$$\frac{R}{2l} = \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = \sin\theta$$

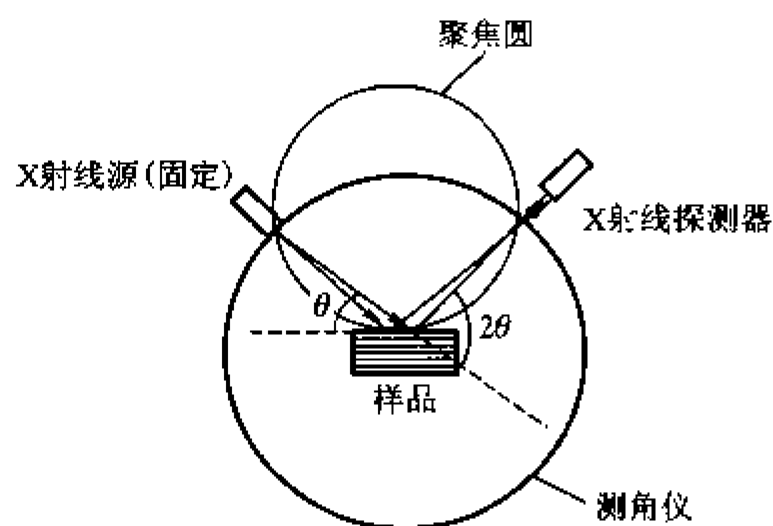


图Ⅲ-4-3 测角仪平面示意图

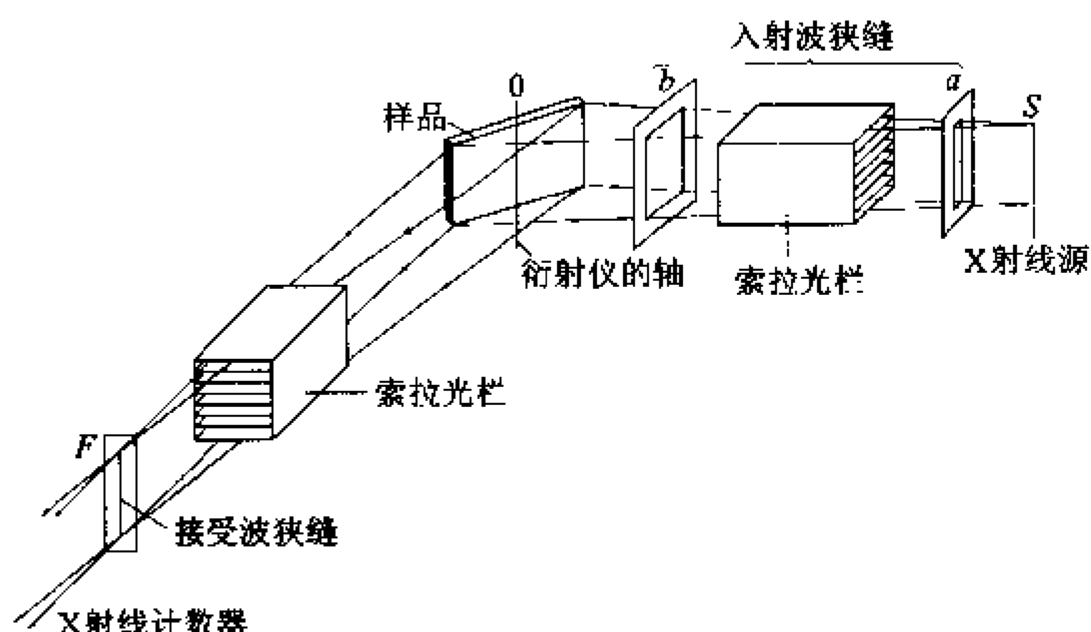
两个圆有两个相交点,一个相交点固定不动,X射线的焦点 F 位于其上;而另一点即为接收狭缝 G,它的位置随测定角度 θ 变化。因此在一定的衍射条件下,由 F 点发射出的X射线经样品衍射后只能有一条衍射线聚焦在测角仪圆上。样品转动角 θ 时,接收狭缝和探测器必须转动 2θ 角,使得探测器总是位于能够满足布拉格方程的衍射位置上,依次地测量衍射线。

粉末衍射仪使用线焦斑X射线源,测角仪配有一套光路狭缝系统,如图Ⅲ-4-5所示。在入射线光路上,使用发散光栏和索拉(Soller)光栏的组合光栏。而在测角仪光路上使用狭缝光栏

和索拉光栏组合。索拉光栏是一组平面薄片光栏，由一组等间距的平行金属薄片组成。狭缝大小选择可根据实验要求确定。



图Ⅲ-4-4　测角仪的 Bragg-Brentano 衍射几何



图Ⅲ-4-5　测角仪的光路示意图

Ⅲ. X 射线探测器

在 X 射线粉末衍射仪中，用于测定 X 射线的方法主要有闪烁计数器、正比计数器、位敏正比计数器以及新型的 X 射线二维探测器(CCD)等。闪烁计数器、正比计数器由于其稳定性好，使用寿命长，价格适中等优点而广泛地应用于 X 射线衍射仪中。

一、正比计数器

正比计数管(参见图Ⅲ-4-6)是利用气体在辐射光子的作用下产生电离的计数器。它由一个直径约为 25 mm 的金属圆筒(C)作阴极，圆筒轴心有一根钨丝(A)作为阳极，金属圆筒内充满约 1 个大气压气体，气体由 90％氩气及 10％左右的淬灭气体(CH_4或乙醇等)组成。计数器的 X 射线接收窗口(W)由铍箔制成。

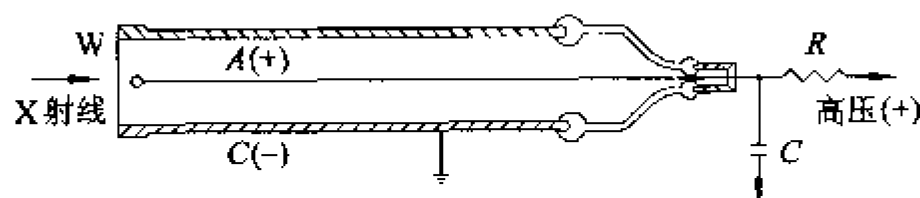
正比计数管使用时，两电极间加上 1000～2000 V 的直流高压。每当 X 射线光子进入计数器时，管内的气体电离产生电子和正离子，在电场的作用下，它们分别向两极运动。在运动过程

中电子不断碰撞其他的中性气体分子，由此产生二次以至多次的电离，产生大量电子，从而形成放电（俗称“电子雪崩”），在阳极上即可记录到该电子脉冲。

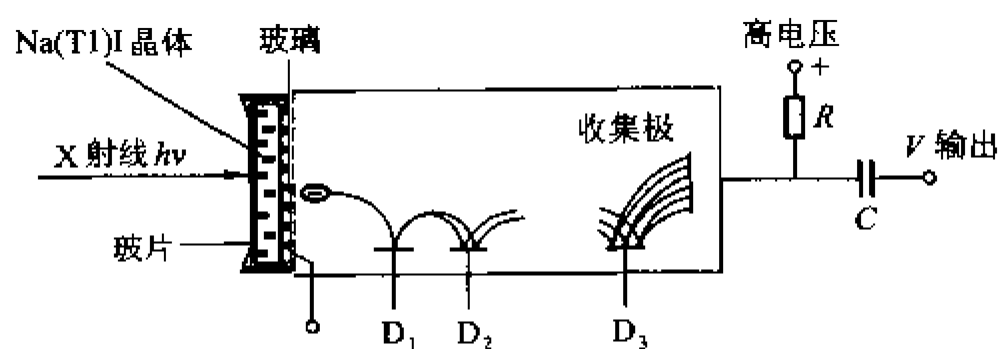
二、闪烁计数器

闪烁计数器(Scintillation Counter)是利用固体发荧光的计数器，其基本构造如图Ⅲ－4－7所示。其主要组成包括：闪烁体、光电倍增管和前置放大器。在X射线衍射分析中，一般使用1～2 mm厚掺杂少量铊（约0.5％）作为活化剂的碘化钠(NaI)单晶作为闪烁体。

晶体密封在一面为铍窗一面为光学玻璃的盒中，光学玻璃的一面与光电倍增管的阴极紧连。当X射线照射时，闪烁体晶体可发射蓝色可见光。NaI晶体每吸收一个X射线光子，就可产生一个闪烁。闪烁光照射到光电倍增管的光敏阴极上，可激发产生许多电子。这些电子经过光电倍增管中多个联极（通常闪烁计数器有10个联极，以D_n表示，$n=1,2,\cdots,10$）的放大倍增作用，最后获得约为初始电子数目$10^6\sim10^7$倍的电子，从而产生可检测的电脉冲信号。闪烁计数器的波长使用范围在0.5～3 Å，适用于Mo、Cu、Co及Cr等靶。



图Ⅲ－4－6　正比计数管的结构



图Ⅲ－4－7　闪烁计数器示意图

Ⅳ．仪器控制、数据采集和处理系统

由一些常用的衍射图谱处理程序集成，主要有：

1．图谱处理；

2．寻峰；

3．求面积、重心、积分宽；

4．减背景；

5．衍射图比较（多重衍射图的叠合显示）；

6．平滑处理；

7．格式转换：可以把本机采集的衍射数据文件转换成其他数据处理程序（如EXCEL，ORIGIN，GSAS等）能接受的文本格式文件。

除了上述常用数据处理程序外，现代X射线衍射仪通常还配有，如X射线衍射物相定性分析、X射线衍射物相定量分析、峰形分析、晶粒大小测量、晶胞参数的精密修正、指标化及径向分布函数分析等分析应用程序供选购。

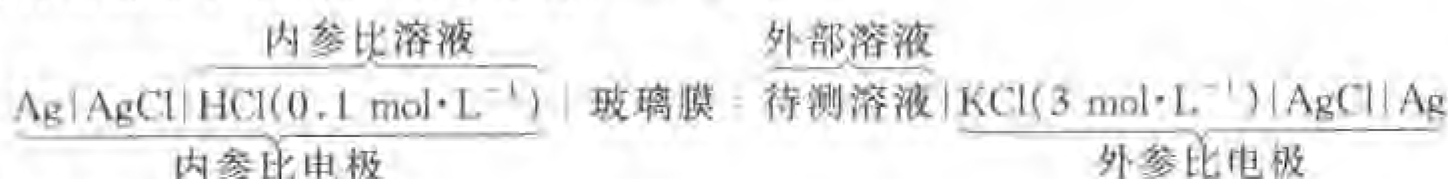
仪器五　酸　度　计

酸度计又称pH计，是用来测量溶液pH值的一种常用仪器，同时也可用于测量电极电势。它由指示电极(又称玻璃电极)、参比电极和用来测量这一对电极所组成的电池电动势的测量装置构成。近年来，出现了将玻璃电极和参比电极合并制成的复合pH电极，使测量装置更简化了。

Ⅰ．复合pH电极的结构和测量原理

复合pH电极的结构参见图Ⅲ-5-1。下端的玻璃膜小球是电极的主要部分，直径为5～10 mm，玻璃膜厚度约0.1 mm，内阻≤250 MΩ，它是用对pH敏感的特殊玻璃吹制成的。上部则用质量致密的厚玻璃作外壳。Ag-AgCl电极作为内参比电极，内参比溶液通常采用经AgCl饱和的0.1 $mol\cdot L^{-1}$ HCl。同样以Ag-AgCl电极作为外参比电极，外参比溶液为经AgCl饱和的3 $mol\cdot L^{-1}$ KCl。电极管内及引线装有屏蔽层，以防静电感应而引起电位漂移。

当复合电极置于水溶液中时就组成了一个电池：



$$\underbrace{Ag|AgCl|\overbrace{HCl(0.1\ mol\cdot L^{-1})}^{\text{内参比溶液}}}_{\text{内参比电极}}|\text{玻璃膜}|\overbrace{\text{待测溶液}}^{\text{外部溶液}}|\underbrace{KCl(3\ mol\cdot L^{-1})|AgCl|Ag}_{\text{外参比电极}}$$

该电池的电动势为

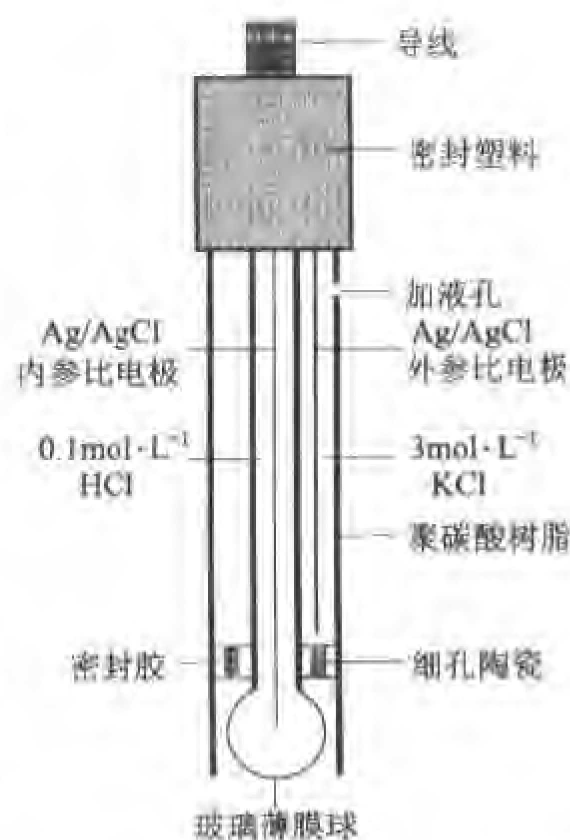
$$E=\varphi_{Ag/AgCl}-\varphi_{玻}=\varphi_{Ag/AgCl}-\left(\varphi_{玻}^{\ominus}-2.303\frac{RT}{F}pH\right) \quad (Ⅲ-5-1)$$

则有

$$pH=\frac{E-\varphi_{Ag/AgCl}+\varphi_{玻}^{\ominus}}{2.303RT/F} \quad (Ⅲ-5-2)$$

式中$\varphi_{Ag/AgCl}$和$\varphi_{玻}$分别是外Ag/AgCl参比电极和玻璃电极的电极电位；$\varphi_{玻}^{\ominus}$可称为玻璃电极的标准电极电位；R、T和F分别是气体常数、热力学温度和法拉第常数。

从理论上讲，用一个已知pH值的标准溶液作为待测溶液来测量上述电池的电动势，利用式(Ⅲ-5-2)就可求得$\varphi_{玻}^{\ominus}$值。但在实际工作中，并不需要具体计算出该数值，而是通过测定标准缓冲溶液对酸度计进行标定，并作校正，然后就可以直接进行未知溶液的测量。



图Ⅲ-5-1　复合pH电极结构示意图

在使用复合pH电极时应注意：

一、对于新的或长期未使用的复合 pH 电极，使用前须在 3 mol·L^{-1} KCl 溶液中浸泡 24 h。使用完毕应清洗干净，然后将电极套于含有 3 mol·L^{-1} KCl 溶液的保护套中。

二、电极的玻璃膜球不要与硬物接触，稍有破损或擦毛都将使电极失效。

三、应注意电极管中是否有外参比溶液，如太少则应从电极管上端的小孔中添加 3 mol·L^{-1} KCl 和饱和的 AgCl 混合溶液。

四、保持电极引出端的清洁与干燥，以免两端短路。

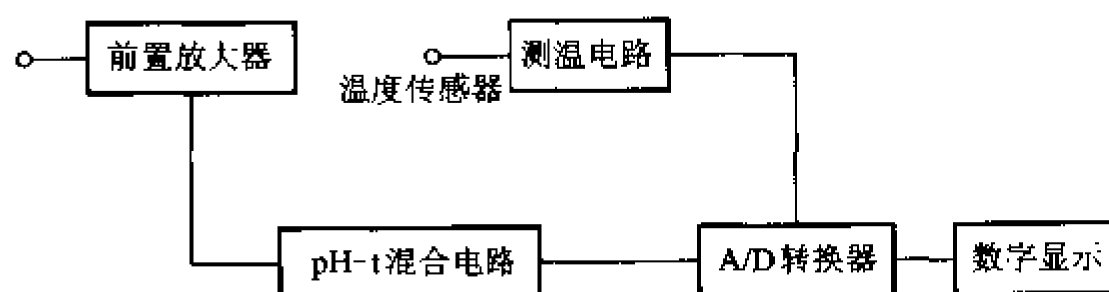
五、避免电极长期浸泡在蒸馏水、含蛋白质溶液和酸性氟化物溶液中，并严禁与有机硅油脂接触。

六、复合 pH 电极的有效期一般为一年。但如果添加含有饱和 AgCl 的 3 mol·L^{-1} KCl 混合溶液作为外参比补充溶液，并且使用得当，则可延长电极的使用期。

Ⅱ．酸度计

一、仪器准备

生产酸度计的厂家很多，包括一些国外的，此处以上海雷磁仪器厂生产的 PHS－3B 型数字显示酸度计为例，简要介绍其工作原理和使用方法。该仪器由电子单元、复合 pH 电极与温度传感器组成测量系统，可测量溶液的 pH 值、电极电势值和温度，并具有温度自动补偿功能。是目前国内较先进的测量 pH 值的仪器。仪器的原理框图参见图Ⅲ－5－2。



图Ⅲ－5－2　PHS－3B 型酸度计电原理框图

使用酸度计的准备工作：

1．接通电源，预热 30 min。

2．pH 值自动和手动温度补偿的使用

(1) 自动温度补偿——将仪器后面板上的转换开关置于“自动”位置，仪器就可进行 pH 值自动温度补偿，此时手动温度补偿不起作用。

(2) 手动温度补偿——去除温度传感器的插头，将后面板上的转换开关置于“手动”位置，将前面板上的“选择”开关置于“℃”，调节“温度℃”旋钮，使数字显示值与被测溶液中温度计显示值相同即可，测量时同样可达到温度补偿的目的。

3．溶液温度的测量——接上温度传感器的插头，将“选择”开关置于“℃”，数字显示值即为温度传感器所测量的温度值。

二、仪器标定(自动温度补偿)

仪器使用前须进行标定，具体步骤如下：

1．清洗所有的电极和容器，用滤纸轻轻吸干电极表面的水(注意：不能用力摩擦玻璃电极)，

并接好所有的连线。

2. 将"选择"开关调至"pH"档。

3. 将"斜率"旋钮按顺时针旋到底(即 100%的位置)。

4. 把复合电极和温度传感器的探头放入 pH = 6.86(25 ℃)或 pH = 9.18(25 ℃)的标准缓冲溶液中,轻轻摇晃几下。

5. 调节"定位"旋钮,使显示的读数与当时温度下该缓冲溶液的 pH 相一致。标准缓冲溶液的 pH 与温度的关系请参见附录五的表Ⅴ-5-31。

6. 取出电极和探头,用蒸馏水清洗干净,再插入 pH = 4.00(25 ℃)的标准缓冲溶液中,轻轻摇晃几下。调节"斜率"旋钮,使显示的读数与当时温度下该缓冲溶液的 pH 相一致。

7. 重复步骤 4—6,直至不用再调节"定位"和"斜率"旋钮为止。

8. 仪器经标定后,"定位"和"斜率"旋钮不应再有变动。

三、溶液 pH 测量

用蒸馏水清洗电极和探头,用滤纸吸干表面的水,然后插入被测溶液中,轻轻搅动溶液,待显示器读数稳定后即可。

四、使用完毕应将复合电极清洗干净,然后将电极套于含有 3 $mol \cdot L^{-1}$ KCl 溶液的保护套中。

仪器六 电位差计

Ⅰ. 直流电位差计

一、工作原理

电位差计是根据补偿法(或称对消法)测量原理设计的一种平衡式电压测量仪器。其基本工作原理如图Ⅲ-6-1 所示。图中 E_n 为标准电池,它的电动势已经准确测定。E_x 是被测电池。G 为灵敏度很高的检流计,用来做示零指示。R_n 为标准电池的补偿电阻,其电阻值大小是根据工作电流来选择的。R 是被测电池的补偿电阻,它由已知电阻值的各进位盘组成,通过它可以调节不同的电阻值使其电位降与 E_x 相对消。r 是调节工作电流的变阻器,E 为工作电源,K 为换向开关。

测量时先将开关 K 置于 1 的位置,然后调节 r,使 G 指示为零点,这时有以下关系:

$$E_n = IR_n \qquad (Ⅲ-6-1)$$

式中 E_n 为标准电池的电动势,I 为流过 R_n 和 R 的电流,称为电位差计的工作电流,即

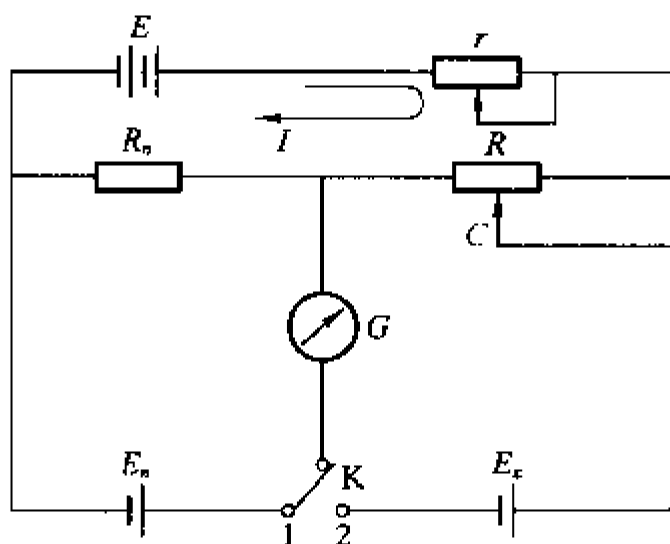
$$I = E_n / R_n \qquad (Ⅲ-6-2)$$

工作电流调节好后,将 K 置于 2 的位置,同时旋转各进位盘的触头 C,再次使 G 指示零位。设 C 处的电阻值为 R_x,则有

$$E_x = IR_x \qquad (Ⅲ-6-3)$$

并考虑(Ⅲ-6-2)式,则有

$$E_x = E_n \frac{R_x}{R_n} \qquad (Ⅲ-6-4)$$



图Ⅲ-6-1　电位差计工作原理示意图

由此可知，用补偿法测量电池电动势的特点是：在完全补偿（G 在零位）时，工作回路与被测回路之间并无电流通过，不需要测出工作回路中的电流 I 的数值，只要测得 R_c 与 R_n 的比值即可。由于这两个补偿电阻的精度很高，且 E_n 也经过精确测定，所以只要用高灵敏度检流计示零，就能准确测出被测电池的电动势。

二、UJ-25 型电位差计

UJ-25 型电位差计是一种实验室常用的精密高电势电位差计。其内部电路如图Ⅲ-6-2所示。图中 E 为工作电池，E_n 为标准电池，E_x 为被测电池。电路图中的工作回路由下列各部分组成：

1．第Ⅰ测量十进盘由 18 个 1000 Ω 的电阻组成，其中第 5 个电阻是由一个 999 Ω 和温度补偿 B 的十进盘 10 个 0.1 Ω 电阻串联而成，第十六个电阻由 1 个 180 Ω、1 个 810 Ω 及温度补偿 A 的十进盘 10 个 1 Ω 电阻串联而成。

2．第Ⅱ测量十进盘由 11 个 100 Ω 的电阻组成。

3．第Ⅲ测量十进盘由 10 个 10 Ω 电阻组成，另有 10 个 10 Ω 电阻为其替代盘。

4．第Ⅳ测量十进盘由 10 个 1 Ω 电阻组成，另有 10 个 1 Ω 电阻为其替代盘。

5．第Ⅴ、Ⅵ测量十进盘为分路十进盘，分别由 10 个 1 Ω 及 10 个 0.1 Ω 电阻（有 10 个 0.1 Ω 为替代盘）组成。它与 1 个 889 Ω 电阻串联后，并联在第Ⅰ测量十进盘的 1 个 100 Ω 电阻上。

以上五个部分，Ⅰ～Ⅵ测量盘的电阻值共计 19 200 Ω。

6．工作回路中的电流由调节电阻（分粗、中、细、微四档）来调节，使其电流可达 0.0001 A。调节电阻是由 3 个 17 档进位盘（粗：17×240 Ω，中：17×14.5 Ω，细：17×1 Ω）和 1 个 21 档进位盘（微：21×0.05 Ω）组成。相当于图Ⅲ-6-1 中的 r。

若工作电池的电动势为 2 V，要使电流为 0.0001 A，则必须使回路电阻值为 20 000 Ω。通过依次调节粗、中、细和微电阻达到 800 Ω，加上 6 个测量十进盘的阻值 19 200 Ω，总共 20 000 Ω，这样电流就达到 0.0001 A。

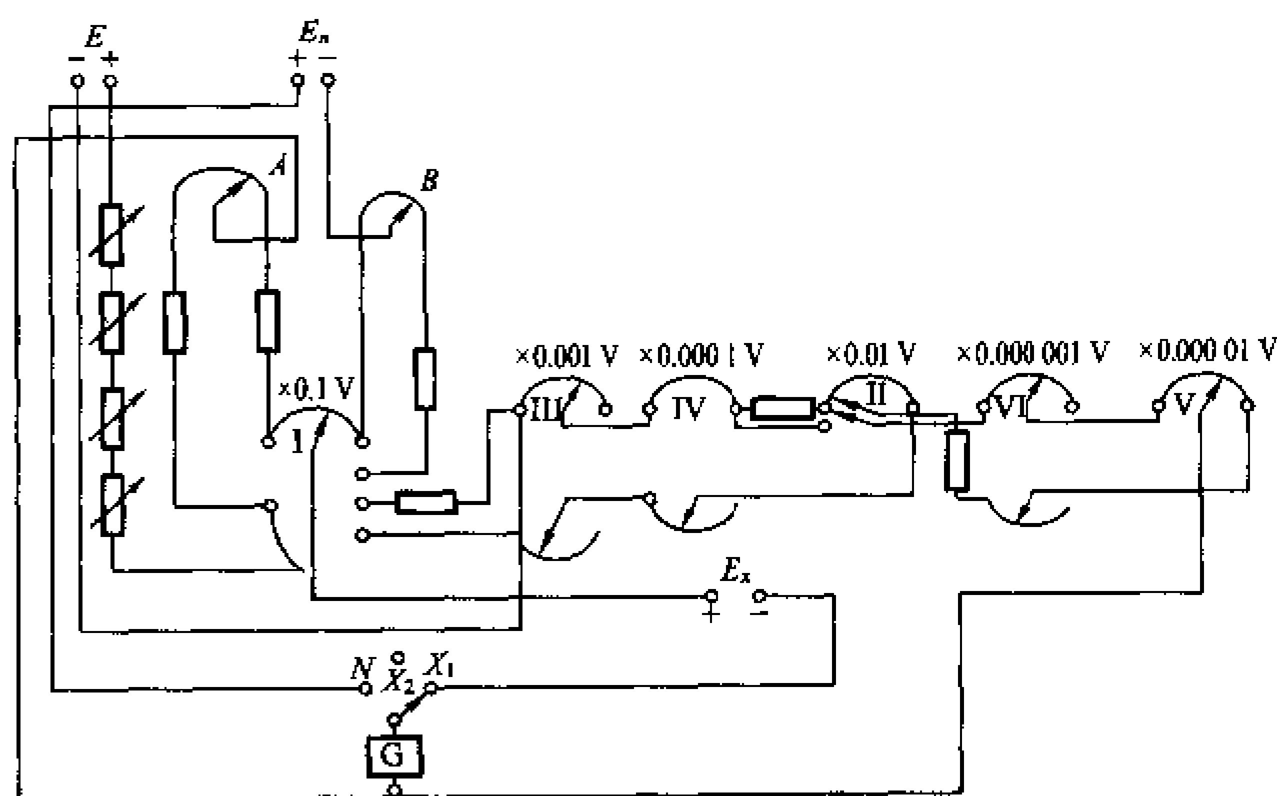
其标准电池回路中标准电池电动势的补偿电阻包括下列电阻：

（1）第Ⅰ测量十进盘从 5～15 的 10 个 1000 Ω 电阻和 1 个 180 Ω 电阻，共 10 180 Ω。

（2）温度补偿十进盘 A、B 分别由 10 个 1 Ω 和 10 个 0.1 Ω 电阻组成。

当标准电池的电动势在一定室温下为1.018 63 V，要使检流计中没有电流通过，必须使标准电池回路与工作电池回路的电流相等（方向相反），即检流计两端电压相等。这可通过调节使回路中电阻值为10 186.3 Ω（电流＝0.0001 A），即把 A 盘放在“6”，B 盘放在“3”的位置上（此时总电阻：10 000＋180＋6＋0.3＝10 186.3 Ω），这样就达到对消的目的。

在测量未知电池电动势时，把测量开关由标准拨向未知档，由于工作电流固定为0.0001 A，放在未知回路中的每只电阻上的电压降为：第Ⅰ测量十进盘为1000 Ω×0.0001 A＝0.1 V。同理：第Ⅱ测量盘为0.01 V，第Ⅲ测量盘为0.001 V，第Ⅳ盘为0.0001 V。第Ⅴ、Ⅵ盘为第Ⅱ盘的分路，电流为其1/10（即0.000 01 A），所以第Ⅴ测量盘上每只电阻的电压降为 1×10^{-5} V，第Ⅵ测量盘则为 1×10^{-6} V。



图Ⅲ－6－2　UJ－25型电位差计电路简图

三、UJ－25型电位差计的使用

1. UJ－25型电位差计的面板布局如图Ⅲ－6－3所示。使用时先将有关的外部线路如工作电池、检流计、标准电池和待测电池等接好。切不可将标准电池倒置或摇动。

2. 接通电源，调节好检流计光点的零位。

3. 将选择开关扳向 N（“校正”），然后将温度补偿旋钮扭至相应的标准电池电动势的数值位置上（注意：应加上温度校正值①）。继而断续地按下粗测键（当按下粗测键时，检流计光点在一小格范围内摆动才能按细测键），视检流计光点的偏转情况，调节可变电阻（粗、中、细、微）使检流计光点指示零位。

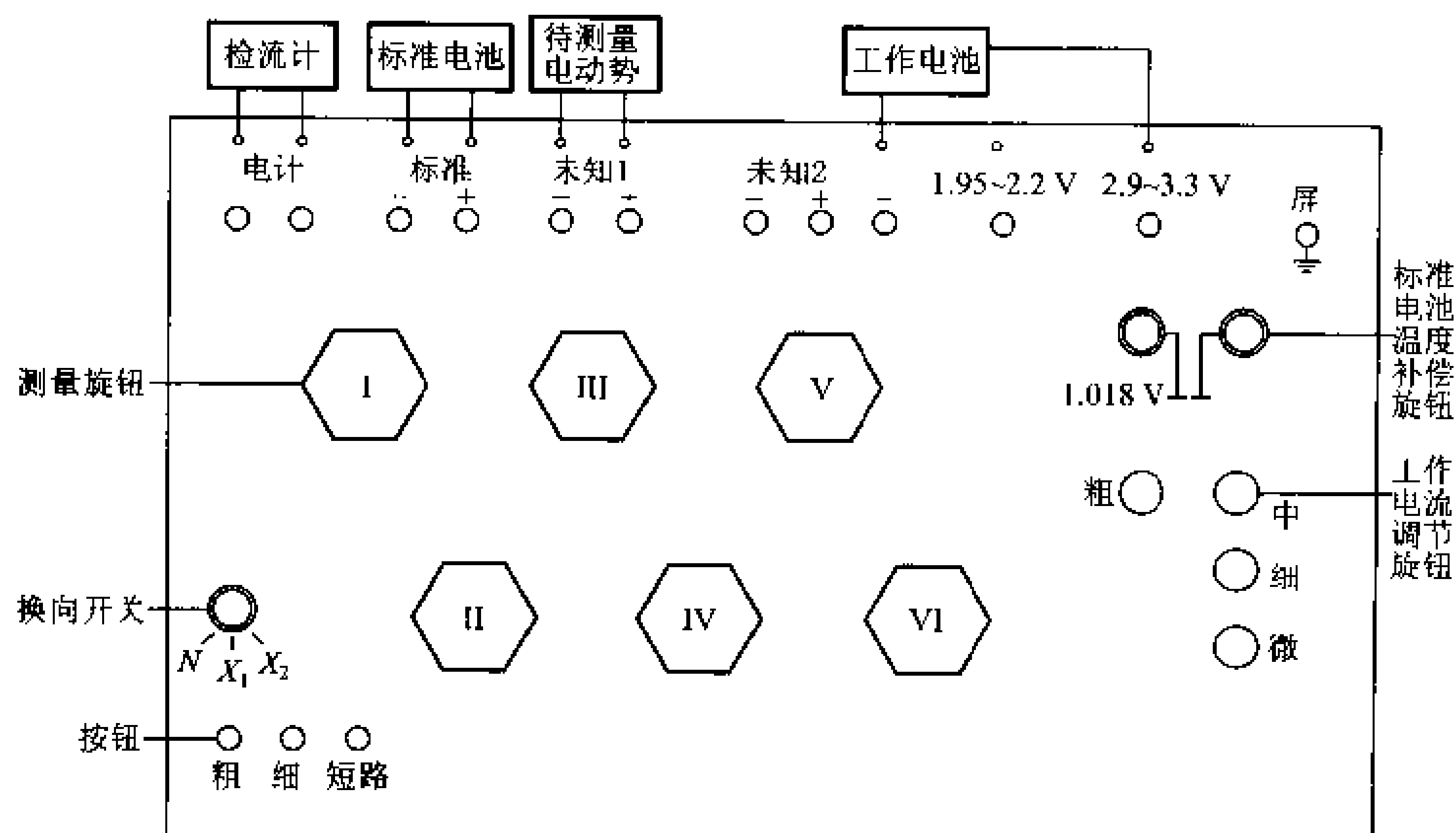
4. 电位差计标定完毕后，将选择开关拨向 X_1 或 X_2。根据理论计算出待测电池的电动势，

① 根据 Moore. Physical Chemistry. 5th edn. 1972. 526，校正公式为：

$$E_t/\mathrm{V}=1.018\,646-[40.6(t/℃-20)+0.95(t/℃-20)^2-0.01(t/℃-20)^3]\times10^{-6}$$

我国在1975年提出的校正公式为：

$$E_t/\mathrm{V}=E_{20}/\mathrm{V}-[39.94(t/℃-20)+0.929(t/℃-20)^2-0.090(t/℃-20)^3+0.000\,6(t/℃-20)^4]\times10^{-6}$$



图Ⅲ－6－3 UJ－25型电位差计面板示意图

将各档测量旋钮预置在合适的位置。

5. 然后分别按下粗测和细测键，同时旋转各测量档旋钮，至检流计光点指示零位，此时电位差计各测量档所示电压值的总和，即为被测电池的电动势。注意，每次测量前都要用标准电池对电位差计进行标定，否则，由于工作电池电压不稳或温度的变化会导致测量结果不准确。

Ⅱ. 数字式电子电位差计

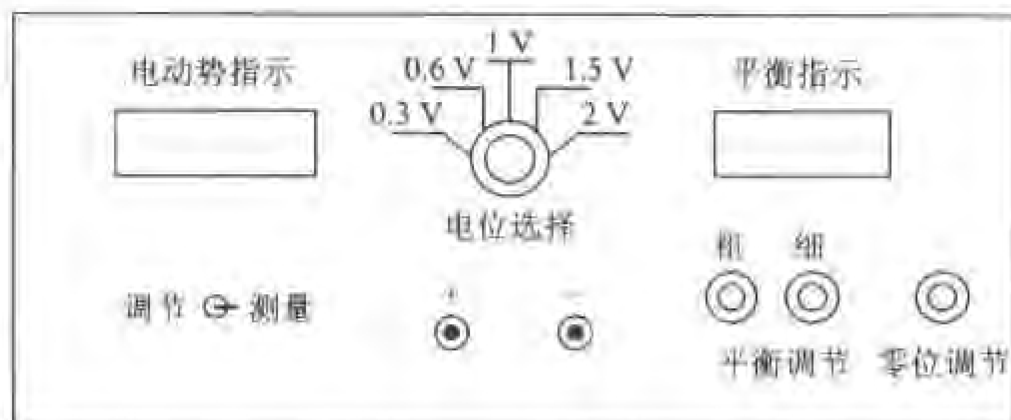
数字式电子电位差计是近年来数字电子技术发展的产物。由于其测量精度高、装置简单和读数直观等特点，将逐渐替代传统的电位差计。

一、EM－2A型数字式电子电位差计简介

EM－2A型数字式电子电位差计是由南京大学应用物理研究所研究开发的产品。由于该仪器采用了内置的可替代标准电池，且精度较高的参考电压集成块作为比较电压，故其保留了传统的平衡法测量电动势仪器的基本原理。该仪器的线路采用全集成器件，被测电池的电动势与参考电压经过高精度的放大器比较输出，通过调节达至平衡时就可得到被测电动势的数值。采集、显示采用高精度的A/D(24 bit)模数转换芯片和6位数字显示器，使仪器的分辨率可达0.01 mV，测量量程为0～1.5 V。

仪器前面板示意图如图Ⅲ－6－4所示。面板左上方为6位数码管显示“电动势指示”窗口；右上方为4位数码管显示“平衡指示”窗口；左边的开关可置“调零”或“测量”档；右下角有3个电位器，分别进行“平衡调节”和“零位调节”。其中，“平衡调节”包括“粗”和“细”两个电位器；“电位选择”拨档开关可根据测量需要选档；标记为“＋”和“－”的接线柱是分别连接被测电池的正、负极。

二、使用方法



图Ⅲ-6-4　EM-2A型数字式电子电位差计面板示意图

1. 接通电源，预热5 min。将被测电池按正负极性接在仪器的接线柱上。

2. 将开关置于"调零"档，调节"零位调节"旋钮使"平衡指示"窗口显示为正零。

3. 根据理论估算被测电池的电动势，将"电位选择"开关置于相应的位置。

4. 将开关置于"测量"档，调节"平衡调节"的"粗调"旋钮，使"电动势指示"窗口的数值接近估算值，然后再调节"细调"旋钮使"平衡指示"窗口显示零，此时"电动势指示"窗口显示的数值即为被测电池的电动势。

三、注意事项

1. 当"电动势指示"窗口的数值接近实际值的±10 mV时，"平衡指示"窗口才显示数值，否则显示"999"或"-999"。

2. 由于仪器的精度较高，每次调节"平衡调节"旋钮后，"电动势指示"窗口的显示数值需经过一定的时间才能稳定。

3. 测量时仪器须单独放置，也不要用手触摸仪器外壳。

4. 测量完毕后，须将开关置于"调零"档，并将被测电池及时取下。

仪器七　液体介电常数测定仪

液体介电常数测定仪又可称作精密电容测量仪。其测量原理主要有两种，电桥法和频率法。下面以南京大学应用物理研究所研制生产的PCM-1A型精密电容测量仪为例，简要说明电桥法测定液体电容的原理和仪器的使用方法。

PCM-1A型精密电容测量仪采用集成电路芯片和四位半数字显示，具有性能稳定、高抗干扰和易于读数等特点。仪器与特制的电容池结合使用就可测量溶液的介电常数。

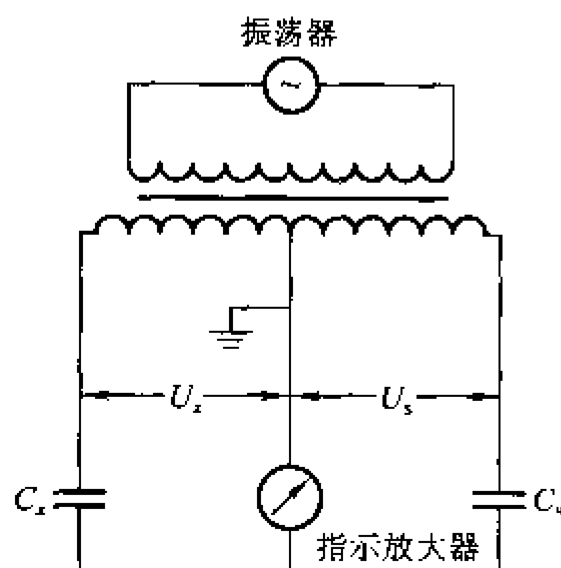
一、基本原理

图Ⅲ-7-1为电桥法测定液体电容的示意图。这是一个交流阻抗电桥，电桥平衡的条件是

$$C_x/C_s=U_s/U_x$$

式中C_x为电容池两极间的电容，C_s是一个可调的标准差动电容器。

从图中可看出，通过调节C_s使其等于C_x，桥路两侧的电压降U_s和U_x亦相等，此时指示放大器的输出趋于零，由数字显示屏读出相应的C_s值，则可认为就是电容池的电容值。



图Ⅲ-7-1　电容电桥示意图

但是电容池的电容实际上应是电容池两极间的电容 C_c 和整个测试系统中的分布电容 C_d 并联构成。C_c 值随介质而异，而 C_d 是一个恒定值，它与仪器的性质有关，或可称之为仪器的本底值，在测量中应予以扣除。在实验中通常可用一已知介电常数的标准物质与空气分别进行测定，其实测值 C' 可表示如下：

$$C'_{标} = C_{标} + C_d \qquad (Ⅲ-7-1)$$

$$C'_{空} = C_{空} + C_d \qquad (Ⅲ-7-2)$$

如近似地认为空气与真空电容 C_0 相等，而某物质的介电常数 ε 与电容的关系为：

$$\varepsilon = \varepsilon_r / \varepsilon_0 = C_x / C_0 \qquad (Ⅲ-7-3)$$

式中 ε_r 和 ε_0 分别为该物质和真空的电容率。由附录五表Ⅴ-5-39或手册可查得标准物质的介电常数值，再根据以上三式则可求得 C_d 和 C_0。同样可由未知溶液的电容 C' 值算得其电容值，并求得其介电常数。

二、电容池

液体介电常数测定仪通常包括电容池，其结构如图Ⅲ-7-2所示。使用时须注意：

1. 必须选用非极性液体作恒温浴介质，如可用变压器油。

2. 电容池的安装必须紧密，以防恒温油泄漏。

3. 每次测定前应确保内外电极之间不存在杂质。

4. 样品须浸没电极，但不可接触端盖，同时须旋紧盖子。测量前须恒温溶液。

三、使用方法

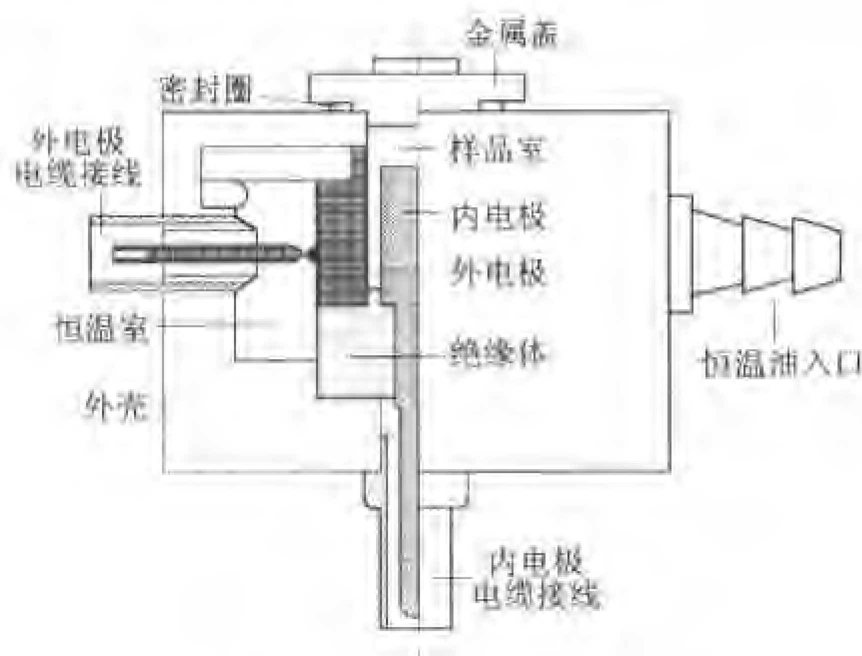
1. 接通电源，预热10 min。

2. 仪器配有两根两头接有莲花插头的屏蔽线，将两根屏蔽线分别插入仪器面板上标有“电容池”和“电容池座”的插座内，连接必须可靠。两根屏蔽线的另一端暂时不接任何物体，但屏蔽线之间不要短路，也不要接触其他导电体。电容池和座应水平放置。

3. 按下校零按钮，此时数字显示器应显示零值。

4. 分别将两根屏蔽线的另一端插入电容池相应的插座。此时数字显示器显示的是空气的电容值。

5. 用移液管往电容池内加入待测液体样品，旋上盖子后，便可从数字显示器读到该样品的电容值。注意：每次加入的样品量必须严格相等。



图Ⅲ－7－2 电容池结构示意图

6. 用吸管吸出电容池内样品，并用电吹风吹干电容池。电容池完全干后才能加入新样品。

仪器八 数字阿贝折光仪

阿贝折光仪可直接用来测定液体的折光率，定量地分析溶液的组成，鉴定液体的纯度。同时，物质的摩尔折射度、摩尔质量、密度、极性分子的偶极矩等也都可与折光率数据相关联，因此它也是物质结构研究工作的重要工具。折光率的测量，所需样品量少，测量精度高(折光率可精确到 1×10^{-4})，重现性好。所以阿贝折光仪是教学实验和科研工作中常用的光学仪器。近年来，由于电子技术和电子计算机技术的发展，通常人们在科研和教学中均使用数字阿贝折光仪。在此介绍常用的 WYA－1S 型数字阿贝折光仪。

Ⅰ. 基本原理

一、折射现象和折光率

当一束光从一种各向同性的介质 m 进入另一种各向同性的介质 M 时，不仅光速会发生改变，如果传播方向不垂直于 m/M 界面，还会发生折射现象，如图Ⅲ－8－1 所示。根据史耐尔(Snell)折射定律，波长一定的单色光在温度、压力不变的条件下，其入射角 α_m 和折射角 β_M 与这两种介质的折光率 n(介质 M)、N(介质 m)成下列关系，即

$$\frac{\sin\alpha_m}{\sin\beta_M}=\frac{n}{N} \qquad (Ⅲ-8-1)$$

如果介质 m 是真空，因规定 $N_{真空}=1$，故

$$n=\frac{\sin\alpha_{真空}}{\sin\beta_M}$$

n 称为介质 M 的绝对折光率。如果介质 m 为空气，则 $N_{真空} = 1.000\ 27$(空气的绝对折光率)，因此

$$\frac{\sin\alpha_{空气}}{\sin\beta_M} = \frac{n}{N_{空气}} = \frac{n}{1.000\ 27} \quad n' \tag{Ⅲ－8－2}$$

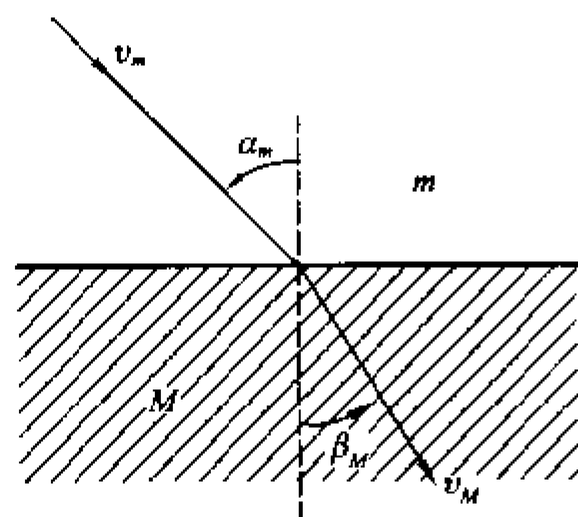
n'称为介质 M 对空气的相对折光率。因 n 与 n'相差甚小，所以通常就以 n'作为介质的绝对折光率，但在精密测定时，必须校正之。

折光率以符号 n 表示，由于 n 与波长有关，因此在其右下角注以字母表示测定时所用单色光的波长，D、F、G、C、…分别表示钠的 D(黄)线、氢的 F(蓝)线、G(紫)线、C(红)线等；另外，折光率又与介质温度有关，因而在 n 的右上角注以测定时的介质温度(℃)。例如 n_D^{20} 表示在 20 ℃时该介质对钠光 D 线的折光率。

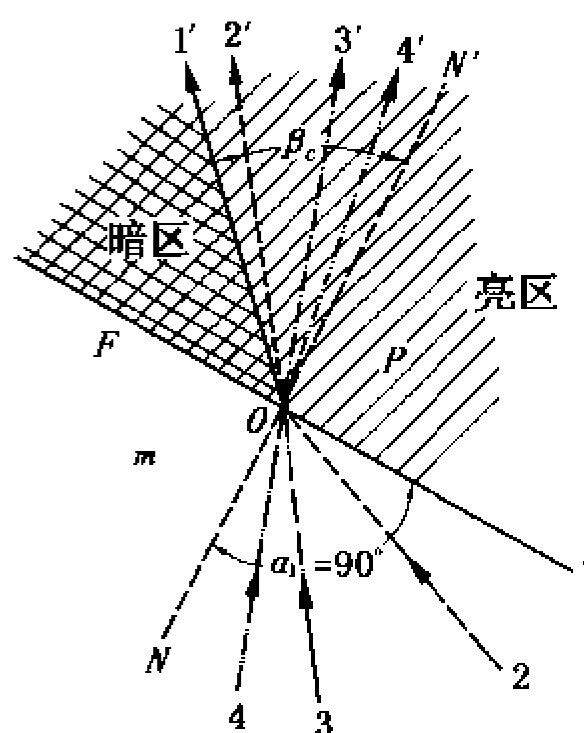
二、数字阿贝折光仪测定液体介质折光率的原理

阿贝折光仪是根据临界折射现象设计的，如图Ⅲ－8－2 所示。试样 m 置于测量棱镜 P 的镜面 F 上，而棱镜的折光率 n_p 大于试样的折光率 n。如果入射光 I 正好沿着棱镜与试样的界面 F 射入，其折射光为 I'，入射角 $\alpha_1 = 90°$，折射角为 β_c，此即称为临界角，因为再没有比 β_c 更大的折射角了。大于临界角的构成暗区，小于临界角的构成亮区。因此 β_c 具有特征意义，根据Ⅲ－8－1 式，可得：

$$n = n_p \frac{\sin\beta_c}{\sin 90°} = n_p \sin\beta_c \tag{Ⅲ－8－3}$$

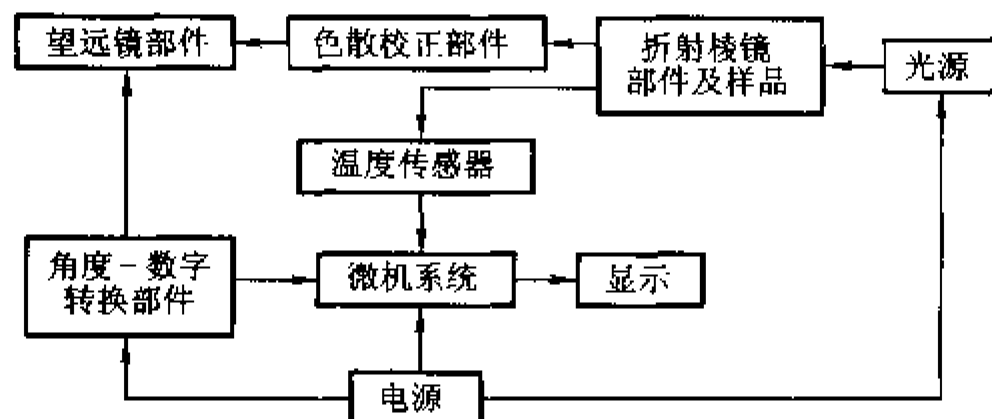


图Ⅲ－8－1　光在不同介质中的折射



图Ⅲ－8－2　阿贝折光仪的临界折射

显然，如果已知棱镜 P 的折射率 n_p，并且在温度、单色光波长都保持恒定值的实验条件下，测定临界角 β_c，就可得到 n。WYA－1S 型数字阿贝折光仪则由角度－数字转换系统将角度量转换成数字量，再输入微机系统进行数据处理，而后以数字显示出被测样品的折射率。仪器工作原理框图见图Ⅲ－8－3。



图Ⅲ 8-3 仪器工作原理框图

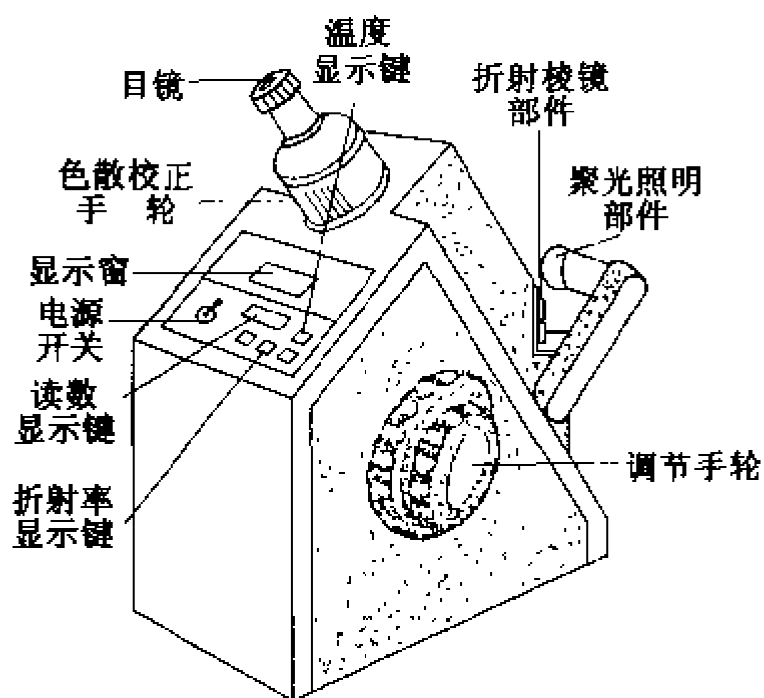
Ⅱ. WYA-1S型数字阿贝折光仪主要技术参数

WYA-1S型数字阿贝折光仪的外型结构如图Ⅲ-8-4所示。当仪器与恒温水浴配套使用时，仪器可数字显示样品的温度。

1. 折射率 n_D 测量范围:1.3000~1.7000

2. 折射率 n_D 测量精度:±0.000 2

3. 温度显示范围: 0~50 ℃



图Ⅲ 8-4 外型结构示意图

Ⅲ. 使用方法

一、用橡皮管将仪器上测量棱镜和辅助棱镜上保温夹套的进出水口与超级恒温槽串接起来(确保连接可靠),恒温温度以折光仪上的温度计读数为准,一般选用(20±0.1)℃或(25±0.1)℃。

二、打开仪器和恒温槽电源,此时仪器的显示窗显示0000。调节水浴温度,并开启水泵电源。

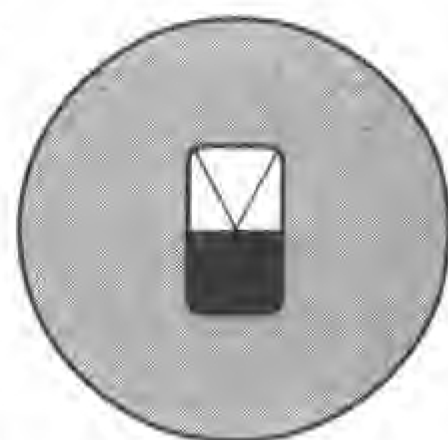
三、打开折射棱镜部件,移去擦镜纸。检查上、下棱镜表面,用滴管滴加少量丙酮(或无水酒

精）清洗镜面，必要时可用擦镜纸轻轻吸干镜面。（注意：用滴管时勿使管尖碰触镜面；测完样品后也必须仔细清洁两个镜面，但切勿用滤纸。）

四、滴加1－2滴试样于棱镜的工作面上，闭合进光棱镜。

五、旋转聚光照明部件的转臂和聚光镜筒，使上面的进光棱镜的进光表面得到均匀照明。

六、通过目镜观察视场，同时旋转调节手轮，使明暗分界线落在交叉线视场中。如从目镜中看到视场是暗的，可将调节手轮逆时针旋转；如是明亮的，则顺时针旋转。明亮区域在视场的顶部。在明亮视场下旋转目镜，使视场中的交叉线最清晰。



图Ⅲ－8－5 准确的明暗分界线与交叉线位置示意图

七、旋转目镜方缺口里的色散校正手轮，同时调节聚光镜位置，使视场中明暗两部分具有良好的反差和明暗分界线具有最小的色散。

八、旋转调节手轮，使明暗分界线准确对准交叉线的交点（参见图Ⅲ－8－5）。

九、按面板上"READ"键，数秒后显示窗显示被测样品的折射率。为了数据的准确，必须按上述步骤分别测定三个样品，再取其平均值。

十、需检测样品的温度时，可按"TEMP"键，显示窗将显示被测样品的温度。

十一、测量结束后，必须用少量丙酮（或无水酒精）和擦镜纸清洗镜面。合上折射棱镜部件前须在两个棱镜之间放一张擦镜纸。

Ⅳ. 仪器校正

仪器须定期进行校正。校正的方法是用一种已知折光率的标准液体，一般使用纯水，按上述的方法进行测定，将平均值和标准值比较。纯水的 $n_D^{25}=1.332\ 5$，在15 ℃到30 ℃之间的温度系数为 $-0.000\ 1$/℃。如测量数据与标准值有偏差，可用工具通过色散校正手轮中的小孔，小心旋转里面的螺钉，使分划板上交叉线上下移动，然后再测量，反复进行直到测得的数据与标准值相同。常用标准液体折光率的有关数据参见附录五表Ⅴ－5－36和Ⅴ－5－37。

Ⅴ. 注意事项

一、仪器应放在干燥，空气流通和温度适宜的地方，以免仪器的光学零件受潮发霉。

二、仪器使用前后及更换试样时，必须先清洗擦净折射棱镜的工作表面。

三、被测液体试样中不可含固体杂质，测试固体样品时应防止折射棱镜工作表面拉毛或产生压痕，严禁测试腐蚀性较强的样品。

四、仪器应避免强烈振动或撞击，防止光学零件震碎、松动而影响精度。

五、仪器不用时应用塑料罩将仪器盖上或放入箱内。

六、使用者不得随意拆装仪器。发生故障或达不到精度要求时，应及时送修。

Ⅵ. 参考资料

1 Weissberger A(Ed). Techniques of Chemistry. Vol I: Physical Methods of Chemistry, pt Ⅲ A: Refraction, Scattering of Light and Microscopy (Ed By Weissberger A and Rossiter B W). John Wiley & Sons, Inc, 1972. 207

2 WAY－1S数字阿贝折射仪使用说明书，上海精密科学仪器有限公司。

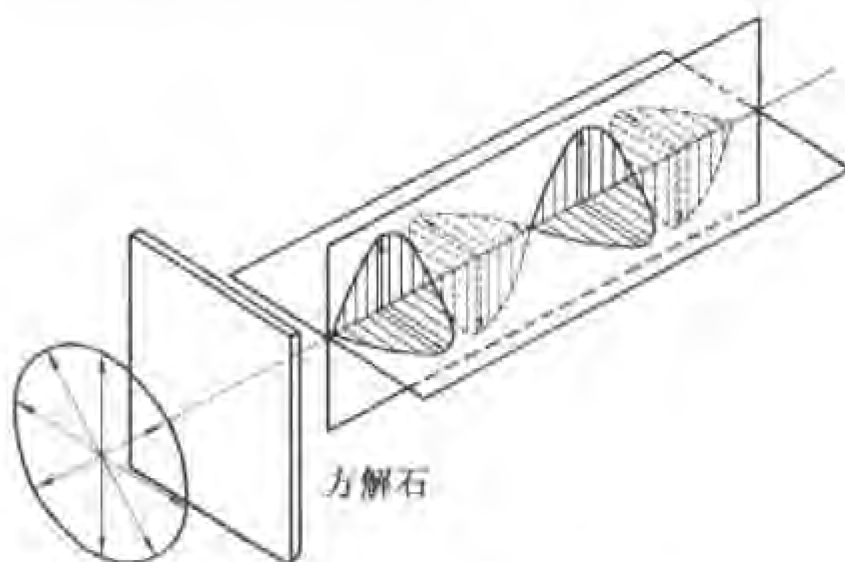
仪器九　旋　光　仪

旋光仪是当平面偏振光通过具有旋光性的物质时，测定物质旋光度的方向和大小的仪器。通过对某些分子的旋光性的研究，可以了解其立体结构的许多重要规律。所谓旋光性就是指某一物质在一束平面偏振光通过时能使其偏振方向转过一个角度的性质。这个角度被称为旋光度，其方向和大小与该分子的立体结构有关。对于溶液来说，旋光度还与其浓度有关。

Ⅰ．基本原理

一、平面偏振光的产生

一般光源辐射的光，其光波在垂直于传播方向的一切方向上振动（圆偏振），这种光称为自然光。当一束自然光通过双折射的晶体（例如方解石）时，就分解为两束互相垂直的平面偏振光，如图Ⅲ－9－1所示。

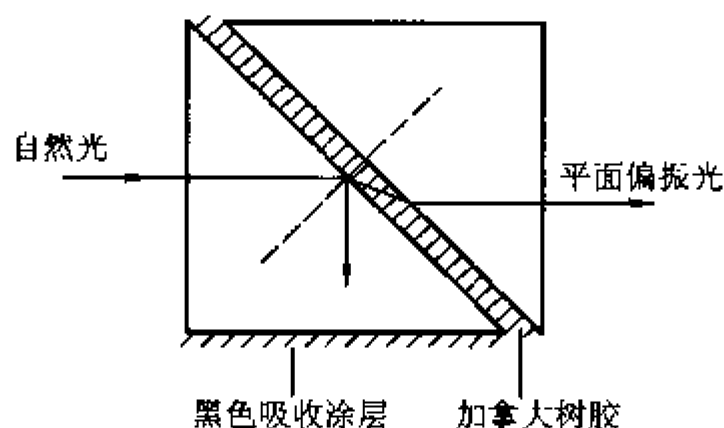


图Ⅲ－9－1　平面偏振光的产生

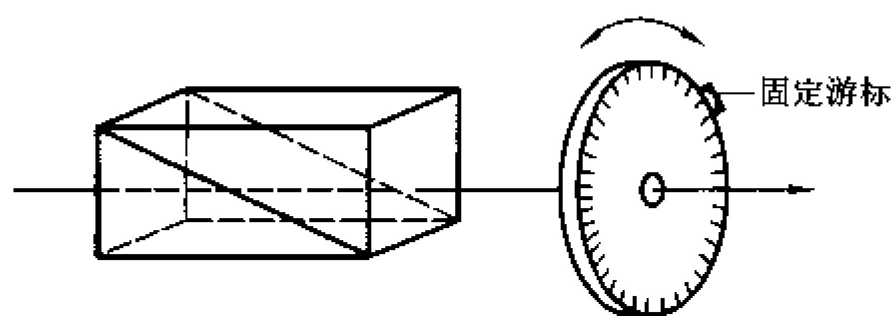
这两束平面偏振光在晶体中的折光率不同，因而其临界折射角也不同，利用这个差别可以将两束光分开，从而获得单一的平面偏振光。尼科尔（Nicol）棱镜就是根据这一原理而设计的。它是将方解石晶体沿一定对角面剖开再用加拿大树胶粘合而成，如图Ⅲ－9－2所示。当自然光进入尼科尔棱镜时就分成两束互相垂直的平面偏振光，由于折光率不同，当这两束光到达方解石与加拿大树胶的界面上时，其中折光率较大的一束被全反射，而另一束光则可自由通过。全反射的光被直角面上的黑色涂层吸收，从而在尼科尔棱镜的出射方向上获得一束单一的平面偏振光。在这里，尼科尔棱镜称为起偏镜，用它来产生偏振光。

二、平面偏振光角度的测量

偏振光振动平面在空间轴向角度位置的测量也是借助于一块尼科尔棱镜，此处它被称为检偏镜。它与刻度盘等机械零件组成一个可同轴转动的系统，如图Ⅲ－9－3。由于尼科尔棱镜只允许按某一方向振动的平面偏振光通过，因此如果检偏镜光轴的轴向角度与入射的平面偏振光的轴向角度不一致，则透过检偏镜的偏振光将发生衰减或甚至不透过。当一束光经过起偏镜（它



图Ⅲ－9－2　尼科尔棱镜起偏振的原理图



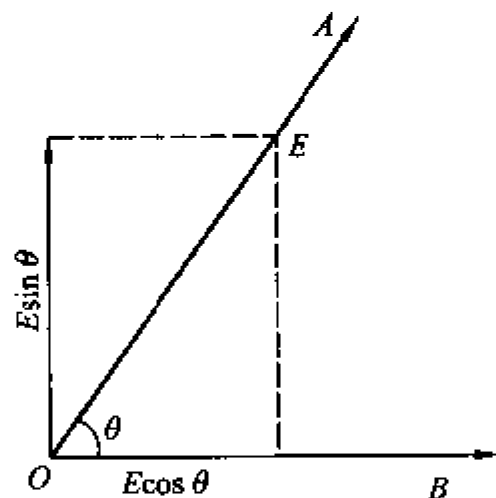
图Ⅲ－9－3　尼科尔检偏镜与刻度盘的相对关系

是固定不动的）时，平面偏振光沿 OA 方向振动，如图Ⅲ－9－4所示。设 OB 为检偏镜允许偏振光透过的振动方向，OA 与 OB 的交角为 θ，则振幅为 E 的 OA 方向的平面偏振光可分解为两束互相垂直的平面偏振光分量，其振幅分别为 $E\cos\theta$ 和 $E\sin\theta$，其中只有与 OB 相重的分量 $E\cos\theta$ 可以透过检偏镜，而与 OB 垂直的分量 $E\sin\theta$ 则不能通过。显然当 $\theta=0°$ 时 $E\cos\theta=E$，此时透过检偏镜的光最强，此即检偏镜光轴的轴向角度转到与入射的平面偏振光的轴向角度相重合的情况。当两者互相垂直时，$\theta=\frac{\pi}{2}$，$E\cos\theta=0$，此时就没有光透过检偏镜。由于刻度盘随检偏镜一起同轴转动，因此就可以直接从刻度盘上读出被测平面偏振光的轴向角度（游标尺是固定不动的）。

Ⅱ．旋光仪和旋光度的测定

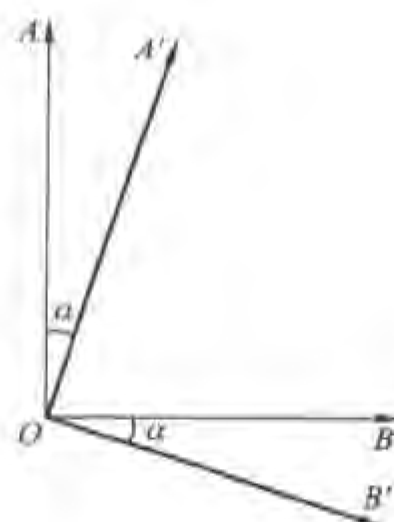
旋光仪就是利用检偏镜来测定旋光度的。如调节检偏镜使其透光的轴向角度与起偏镜的透光轴向角度互相垂直，则在检偏镜前观察到的视场呈黑暗，再在起偏镜与检偏镜之间放入一个盛满旋光物质的样品管，由于物质的旋光作用，使原来由起偏镜出来在 OA 方向振动的偏振光转过一个角度 α，这样在 OB 方向上有一个分量，所以视野不呈黑暗。如将检偏镜也相应地转过一个 α 角度，这样，视野才重新恢复黑暗。因此检偏镜由第一次黑暗到第二次黑暗的角度差，即为被测物质的旋光度（图Ⅲ－9－5）。

如果没有比较，要判断视场的黑暗程度是困难的，因此设计了一种三分视界（也可设计成二分视界），以提高测量的准确度。三分视野的装置和原理（参见图Ⅲ－9－6）如下：在起偏镜后的中部装一块狭长的石英片，其宽度约为视野的1/3，由于石英片具有旋光性，从石英片中透过的那一部分偏振光被旋转了一个角度 ϕ，如图Ⅲ－

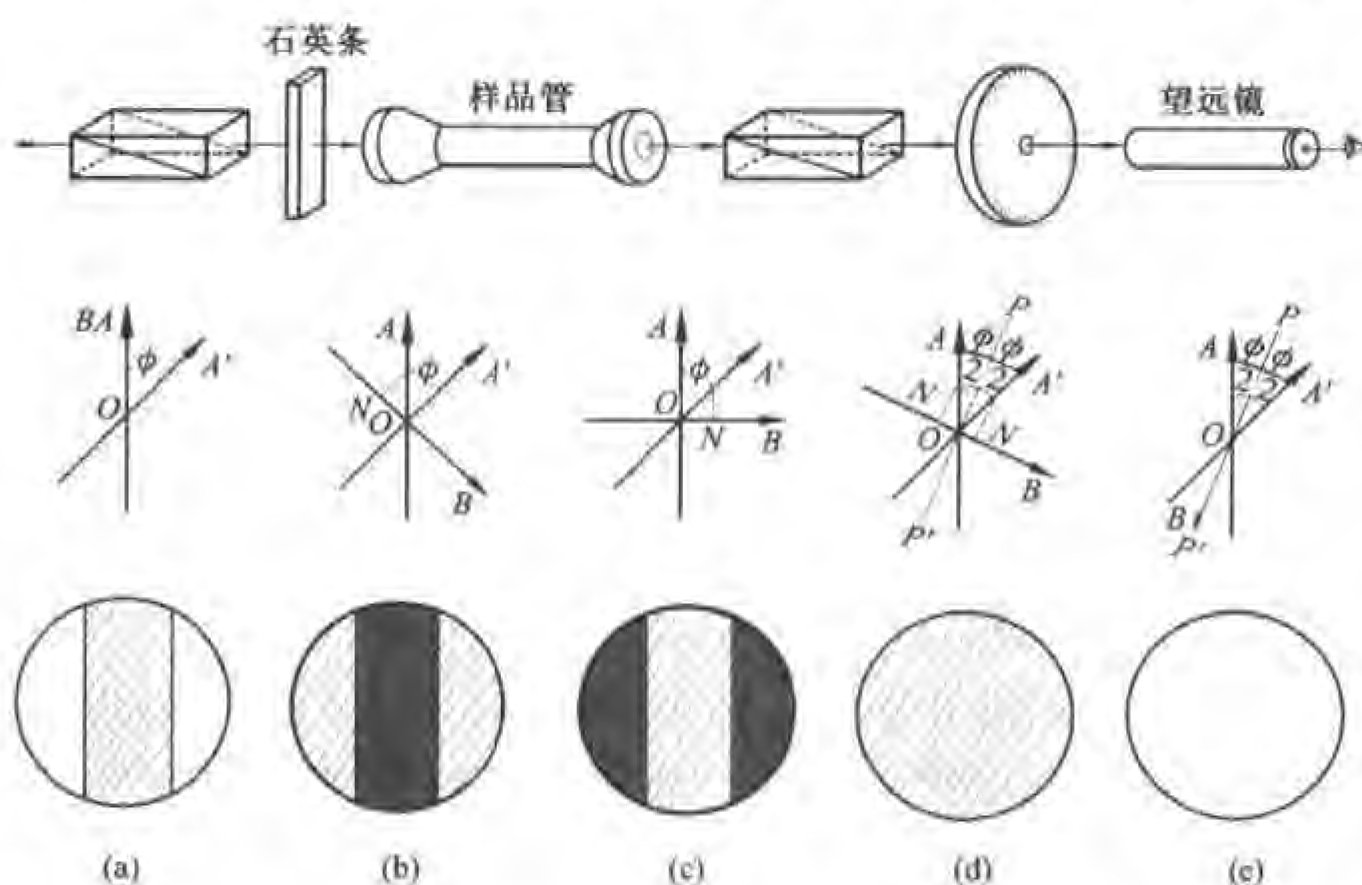


图Ⅲ－9－4　检偏原理示意图

9－6(a)所示，此时从望远镜视野看起来透过石英片的那部分光稍暗，两旁的光很强。由于此时检偏镜的透光轴向角度处于与起偏镜重合的位置，OA 是透过起偏镜后的偏振光轴向角度，OA' 是透过石英片后的轴向角度，OA 与 OA' 的夹角 ϕ 称为"半暗角"。旋转检偏镜使 OB 与 OA' 垂直，则沿 OA' 方向振动的偏振光不能通过检偏镜，如图Ⅲ－9－6(b)所示，视野中间一条是黑暗的，而石英片两边的偏振光 OA 由于在 OB 方向上有一个分量 ON，因而视野的两边较亮。同理如调节 OB 与 OA 垂直，则视野两边黑暗中间较亮，如图Ⅲ－9－6(c)所示。如果 OB 与半暗角中的等分角线 PP' 垂直时，则 OA、OA' 在 OB 方向上的分量 ON 和 ON' 相等，如图Ⅲ－9－6(d)所示，视野中三个区内的明暗相等，此时三分视野消失，因此用这样的鉴别方法测量半暗角是最灵敏的。具体办法是：在样品管中充满无旋光性的蒸馏水。注意，应无气泡。调节检偏镜的角度使三分视界消失，将此时的角度读数作为零点，再在样品管中换以被测试样，由于 OA 与 OA' 方向振动的偏振光都被转过了一个 α 角度，所以必须将检偏镜相应也转过一个 α 角度，才能使 OB 与 PP' 重新垂直，三分视野再次消失，这个 α 角度，即为被测试样的旋光度。



图Ⅲ－9－5　物质的旋光作用



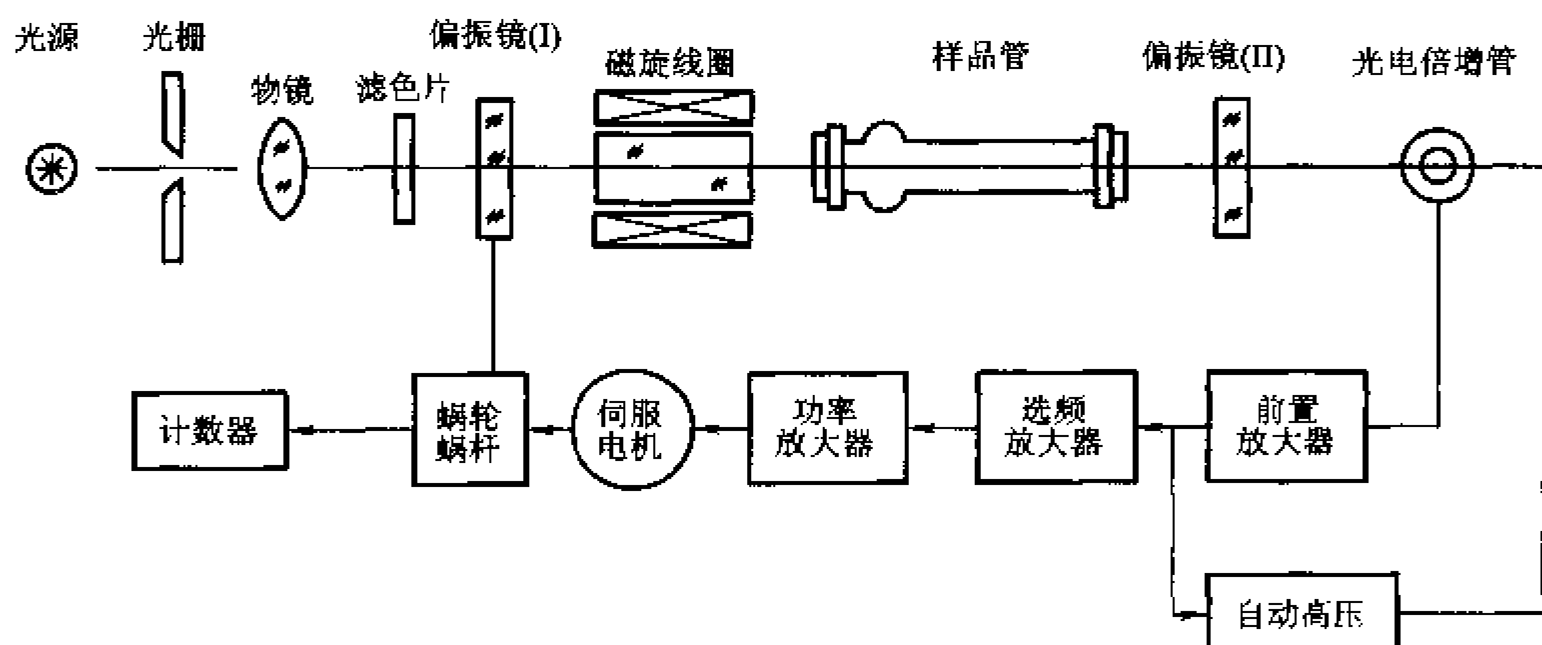
图Ⅲ－9－6　旋光仪的构造及其测量原理

从图Ⅲ－9－6(e)可以看出，如果将 OB 再沿顺时针方向转过90°，使 OB 与 PP' 重合，则 OA 与 OA' 在 OB 方向上的分量仍然相等，但该分量太强，整个视野显得特别亮，反而不利于判断三分视界是否消失，因此不能以这样的角度作为标准来测量旋光度。

在近代一些新型的旋光仪中，三分视野的检测以及检偏镜角度的调整，都是通过光－电检测、电子放大及机械反馈系统自动进行的，最后用数字显示或自动记录等二次仪表显示旋光物质的浓度值及其变化。因此也可用于常规浓度的测定、反应动力学研究以及工业过程的自动检测

的控制。现以 WZZ－2 型自动旋光仪说明其工作原理(如图Ⅲ－9－7所示)。

该仪器采用 20 W 钠光灯作光源,由小孔光栏和物镜组成一个简单点光源平行光管,平行光经偏振镜(Ⅰ)变为平面偏振光,又经过法拉第效应的磁旋线圈,使其振动平面产生一定角度往复摆动。通过样品后的偏振光振动面旋转某一角度,再经过偏振镜(Ⅱ)投射到光电倍增管上,产生交变的电讯号,经过放大后在数码管上显示读数。



图Ⅲ－9－7　自动旋光仪工作原理示意图

Ⅲ. 影响旋光度的各种因素和比旋光度

旋光度除了取决于被测分子的立体结构特征外,还受多种实验条件的影响,例如浓度、样品管长度、温度和光源波长等。

一、比旋光度

"旋光度"这个物理化量只有相对含义,它可以因实验条件的不同而有很大的差异。所以又提出了"比旋光度"的概念;规定以钠光灯 D 线作为光源,温度为 20 ℃时,一根 10 cm 长的样品管中,每立方厘米溶液中含有 1 g 旋光物质所产生的旋光度,即为该物质的比旋光度,通常用符号$[\alpha]$表示,它与上述各种实验因素的关系为:

$$[\alpha]=\frac{10\alpha}{lc}$$

式中 α 为测量所得的旋光度值,l 为样品管长度(cm),c 为每立方厘米溶液中旋光物质的质量。比旋光度可用来度量物质的旋光能力,并有左旋和右旋的差别,这是指测定时检偏镜是沿逆时针还是顺时针方向转动得到的数据,如果是左旋,则应在$[\alpha]$值前面加"－"号,例如$[\alpha]_{蔗糖}=66.55°$,$[\alpha]_{葡萄糖}=52.5°$,都是右旋物质,$[\alpha]_{果糖}=-91.9°$是左旋物质。

二、浓度及样品管长度的影响

旋光度与旋光物质的溶液浓度成正比,在其他实验条件相对固定的情况下,可以很方便地利用这一关系来测量旋光物质的浓度及其变化(事先作出浓度－旋光度的标准曲线)。

旋光度也与样品管长度成正比,通常旋光仪中的样品管长度为 10 cm 或 20 cm 两种,一般均选用 10 cm 长度的,这样换算成比旋光度比较方便,但对于旋光能力较弱或溶液浓度太稀的样

品，则须用 20 cm 长的样品管。

三、温度的影响

旋光度对温度比较敏感，这涉及到旋光物质分子不同构型之间平衡态的改变，以及溶剂－溶质分子之间互相作用的改变等内在原因。但就总的结果来看，旋光度具有负的温度系数，并且随着温度升高，温度系数愈负，不存在简单的线形关系，且随各种物质的构型不同而异，一般均在 $-(0.01-0.04)$ 度$^{-1}$之间。因此在测试时必须对试样进行恒温控制，在精密测定时必须用装有恒温水夹套的样品管，恒温水由超级恒温浴循环控制。在要求不太高的测量工作中可以将旋光仪（光源除外）放在空气恒温箱内，用普通的样品管进行测量，但要求被测试样预先恒温（温度与恒温箱中的温度相同，一般选择在超过室温 5 ℃ 的条件下进行），然后注入样品管，再恒温 3～5 min 进行测量。

四、其他因素的影响

这里值得一提的是样品管的玻璃窗口，如图Ⅲ－9－8 所示，窗口是用光学玻璃片加工制成的，用螺丝帽盖及橡皮垫圈拧紧，但不能拧得太紧，以不漏液为限，否则光学玻璃会受应力而产生一种附加的亦即"假的"偏振作用，给测量造成误差。



图Ⅲ－9－8 样品管的构造

Ⅳ．参考资料

1 Levitt B P. Findlay's Practical Physical Chemistry. 9th edn. London: Longman Group Ltd, London 1973. 209

2 Daniels F, Alberty R A, Williams J W, Cornwell C D, Bender P, Harriman J E. Experimental Physical Chemistry. 7th edn. New York: McGraw-Hill, Inc, 1975. 468

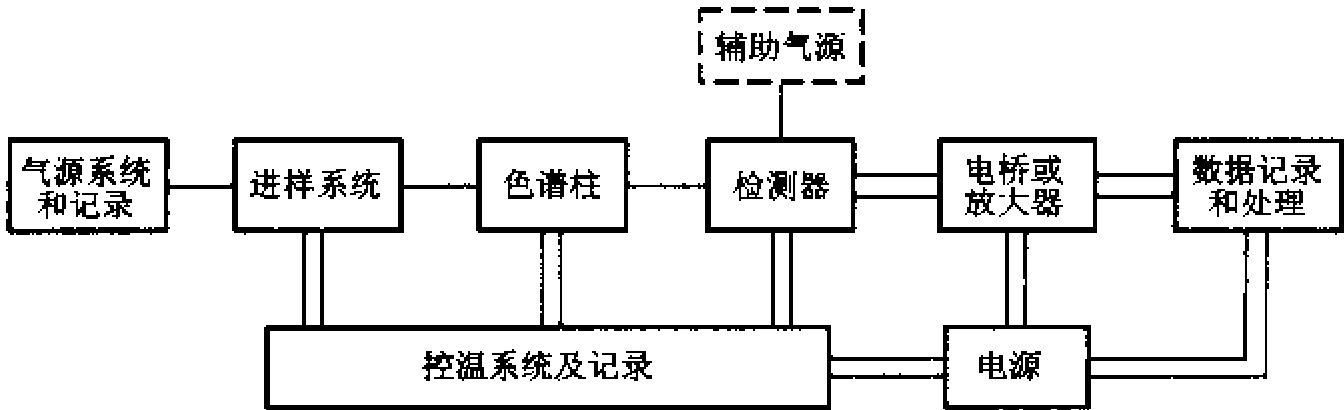
3 Weissberger A (Ed). Techniques of Chemistry, Vol I: Physical Methods of Chemistry, pt Ⅲ A: Refraction, Scattering of Light and Microscopy (Ed. By Weissberger A and Rossiter B W). John Wiley & Sons, Inc, 1972. 179

仪器十 气相色谱仪

色谱仪是利用混合物样品可分离原理而设计的一种柱色谱仪器，以气体作为流动相的称为气相色谱仪。它广泛用于化学、石油化工、生物、食品医药、环境科学、航天和军事科学以及物理化学等领域。按操作技术方法来说可分为脉冲进样色谱法、顶替色谱法和迎头色谱法等。此处只介绍脉冲进样的色谱操作方法。待测样品由流动相带动进入色谱柱，并在流动相和固定相之间进行分配，最后经检测器检测后逸出。流动相是一些不会与固定相和待测样品起化学作用的

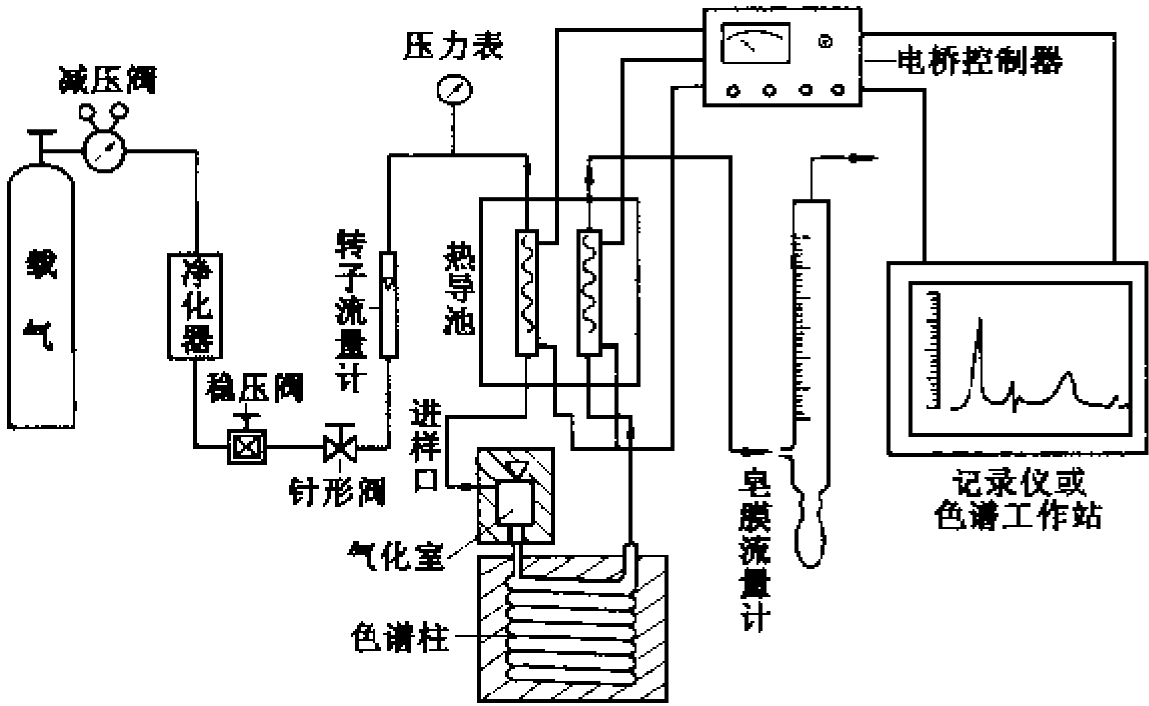
气体，它自始至终承载着待测组分，故又称为载气。固定相可以是固体吸附剂，也可以是涂布在惰性多孔担体上的液体薄膜。前者称气－固色谱，后者称气－液色谱。

国内外各厂家生产的气相色谱仪型号繁多，其性能或功能及自动化程度也有较大差异，但其结构可归纳为：气流控制系统、进样系统、色谱柱、检测器、信号记录和处理系统以及温度控制系统等几大部分。图Ⅲ－10－1为其方框图，而实际设计可有不同组合形式，但在系统之间都有固定接口相连接。



图Ⅲ－10－1　气相色谱仪主要部件方框图

目前，载气通路的连接方式，有单柱单气路和双柱双气路。图Ⅲ－10－2是单柱单气路最基本的载气流程形式。



图Ⅲ－10－2　单柱单气路流程图

Ⅰ．载气系统及辅助气源

一、载气和辅助气

作为流动相的载气，常用的有He、H_2、N_2、Ar等永久性气体，应根据需要选用。载气的压力和流速对于测定结果影响颇大，因为载气不仅带动样品沿着色谱柱方向运动，为样品的分配提供了一个相空间，而且在一定的温度和流速条件下，将在特定的时间把待测组分冲洗出来。在物理

化学实验中用到的脉冲色谱保留时间正是以此为依据的。其次,色谱柱的分离效率取决于载气流速的选择,而检测器的灵敏度又与所用载气种类密切相关。

用热导池(TCD)作为检测器时,以 He 和 H_2 最为理想,这是因为它们的摩尔质量小、热导系数大、黏度小,故灵敏度高。He 比 H_2 性能更佳,只是由于来源和成本问题,故常以 H_2 为载气,但 H_2 易燃、易爆,操作时应特别注意。N_2 的扩散系数小,柱效较高,所以在氢火焰离子化检测器(FID)中多采用之。

检测器的辅助气源,在这里指的是 FID 所需的燃气(H_2)和助燃气(空气),其流量配比及流速的稳定性直接影响到测定结果的灵敏度和稳定性。

二、气源及其控制

实验室常以高压气体钢瓶作为气源,经减压、净化、稳压后,以针形阀控制流量。载气和辅助气源系统都有压力表和转子流量计分别示出其压力和流量,在测定过程中保持恒定。进入色谱柱前的载气压力,有时用较精密的压力表指示,注后压力常近似以大气压力计算。至于流量,则常以皂膜流量计,在载气放空前精确测量之。考虑到待测组分在两相间的分配平衡、气路死体积的影响等因素,一般情况下,载气流速可控制在 30~60 $mL \cdot min^{-1}$。

气体减压阀的使用参见仪器二。净化管里可装入分子筛以除去气体中的水分及 CO_2 或某些有机化合物杂质。稳压阀、稳流阀以及针形阀的构造可参见技术第四章。

为了补偿各种条件波动所引起的误差,不少新类型的色谱仪,采用双柱双气路结构。载气经稳压后分成两路,分别进入两个平行的气化室和色谱柱。当然双气路也各有自己的检测器。在外界条件或操作条件改变时,双柱及两个检测器的工作情况同时变化,互相补偿。在物理化学实验中,常需测定一系列柱温条件下的色谱行为,利用这种双气路色谱仪将可迅速达到平衡。

三、进样系统

如前所述,脉冲进样气相色谱的工作原理是将少量气体或液体样品通过进样器快速进入色谱柱,并在气、固两相之间进行分配,最后由检测器测出一个样品峰。因此,进样量的大小、进样时间的长短、液体样品气化速度和样品浓度等都会影响色谱测定结果。为了得到符合热力学理想状态的分配条件,进样量尽可能少。一般说来,气体样品进样量可为 0.1 mL 左右,液体样品可为 0.1 μL 左右,最佳进样量通常根据色谱柱大小、检测器灵敏度等条件通过实验具体确定。

1. 进样器

塞式进样是脉冲进样色谱的基本要求,如能在 1 s 之内完成进样操作,才有可能形成近于高斯分布的色谱峰。

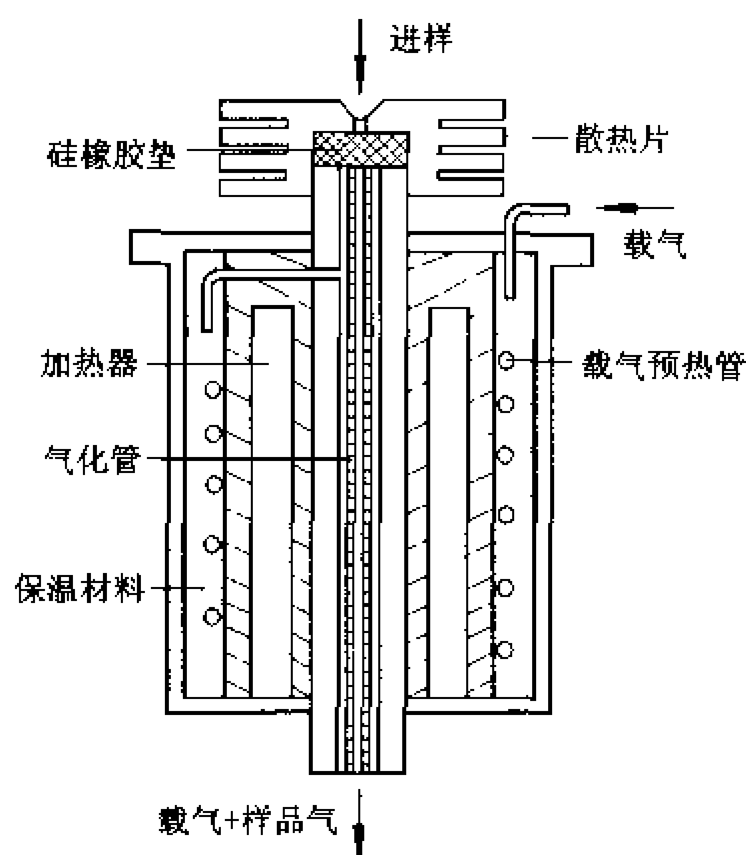
常用液体进样器为微量注射器,气体进样器除注射器之外,还常用拉杆式或平面转动式六通阀,其结构详见有关参考资料。

2. 汽化室

汽化室用来使液体样品瞬时受热汽化,气相色谱仪常用汽化室的结构如图Ⅲ-10-3 所示。

Ⅱ. 色谱柱

色谱柱是色谱仪的心脏,其中的固定相则是色谱柱的关键。在细长管内装入固定相就成为填充式的色谱柱。色谱柱材料多为不锈钢或玻璃管,内径一般为 2~6 mm,长 0.5~10 m。以毛



图Ⅲ－10－3　气化室示意图

细管为分离柱的称为毛细管柱，其内径大约为0.1～0.5 mm，长可达数十至数百米。可用玻璃、金属、尼龙或塑料制成。

为了减少色谱柱所占空间，常把它弯成U形或螺旋形，其弯形直径比管子内径要大15倍以上。

一、气－固填充色谱柱

管内填充具有表面活性的吸附剂，如分子筛、硅胶、碳分子筛、石墨化炭黑以及高分子多孔微球，它们以一定粒度(通常采用40～60目、60～80目、80～100目)装人色谱柱，直接作为固定相材料，被测样品在气－固两相吸附－脱附进行分配。

二、气－液填充色谱柱

将固定液均匀涂布于一定颗粒度的惰性载体上，装人填充柱即成。它不仅化学性质稳定，而且对热也稳定，比表面积通常为每克数百平方米，表面吸附性很好。固定液应是高沸点、低蒸气压的。通常以蒸气压小于13 Pa(即0.1 mmHg)的温度作为该固定液的最高使用温度。如使用温度过高，固定液流失严重，色谱柱性能将改变，并且会污染检测器，影响基线的稳定性。

液体固定相的制作比固相复杂。选用合适的溶剂将固定液溶解，再加人一定量的担体搅拌，这样固定液可借助溶剂作用，均匀涂敷在载体表面上，最后在红外灯下烘干(可轻轻搅拌，让溶剂完全蒸发掉)。如果载体表面或其孔中有空气，将会影响固定液渗入。因此还可以用减压法，将空气抽走。

三、色谱柱的装填和老化

色谱柱在装填前应先清洗柱管。玻璃柱管的清洗方法与一般玻璃仪器的洗涤方法相同。不锈钢柱管可用5%～10%的热碱水溶液抽洗数次，再用自来水冲洗。所有的管子最后都必须用蒸馏水清洗并烘干备用。旧的柱管应选择适当的溶剂，如乙醚、乙醇或热碱液等，洗涤以除去原来所用固定相物质，然后再按上法处理。

固定相装填务必紧密均匀，从分析的角度来说，可得到较好的分离效果，峰的形状可以如实反映被测组分在气－固两相间分配的情况。通常可将柱的尾端塞上色谱用脱脂棉，再接真空泵，而柱的前端接上专用漏斗。开启真空泵，不间断地从漏斗装入固定相，同时轻轻均匀敲打色谱柱管壁，最后色谱柱两端均应塞有硅烷化的玻璃棉。将色谱柱的前端与进样器连接，尾端与检测器连接，经检漏后，即可予以老化。

老化过程可使其表面得以活化。对于固定液来说，则可彻底除去固定相中残余溶剂和某些挥发性杂质，并可使固定液更均匀、牢固地分布在载体表面上。老化时通常将尾端与检测器分开，让载气连同挥发物直接放空，防止检测器沾污。按预计实际载气流速，略高于实际操作温度条件下，用高纯氮气或氦气通气 8 h 左右。接上检测器后，如果记录得到的基线很快达到平衡，即可认为老化正常。

Ⅲ．检测器

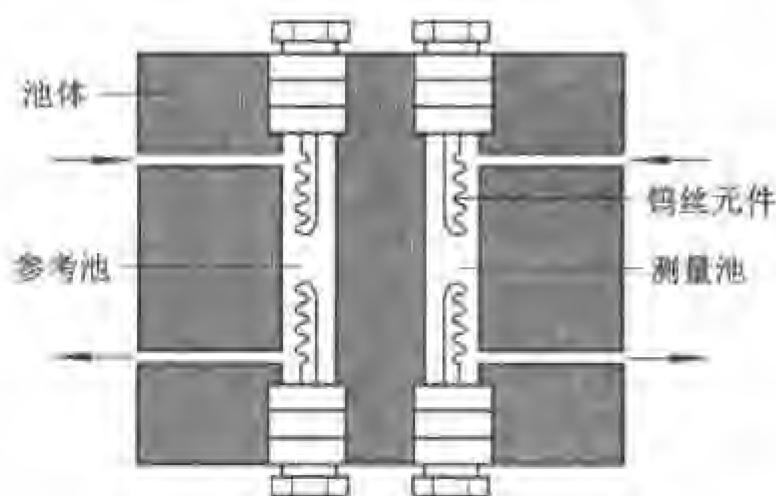
检测器是一种测量载气中待测组分的浓度随时间变化的装置，同时还把待测组分的浓度变换成电信号。一般说来，检测器的死体积应尽可能小，响应快，灵敏度高，稳定且噪声小。在定量分析中还要求线形范围宽。TCD 和 FID 是最常用的两种通用检测器。

一、热导池检测器

热导池检测器，简称 TCD(Thermal Conductivity Detector)。

1．结构及原理

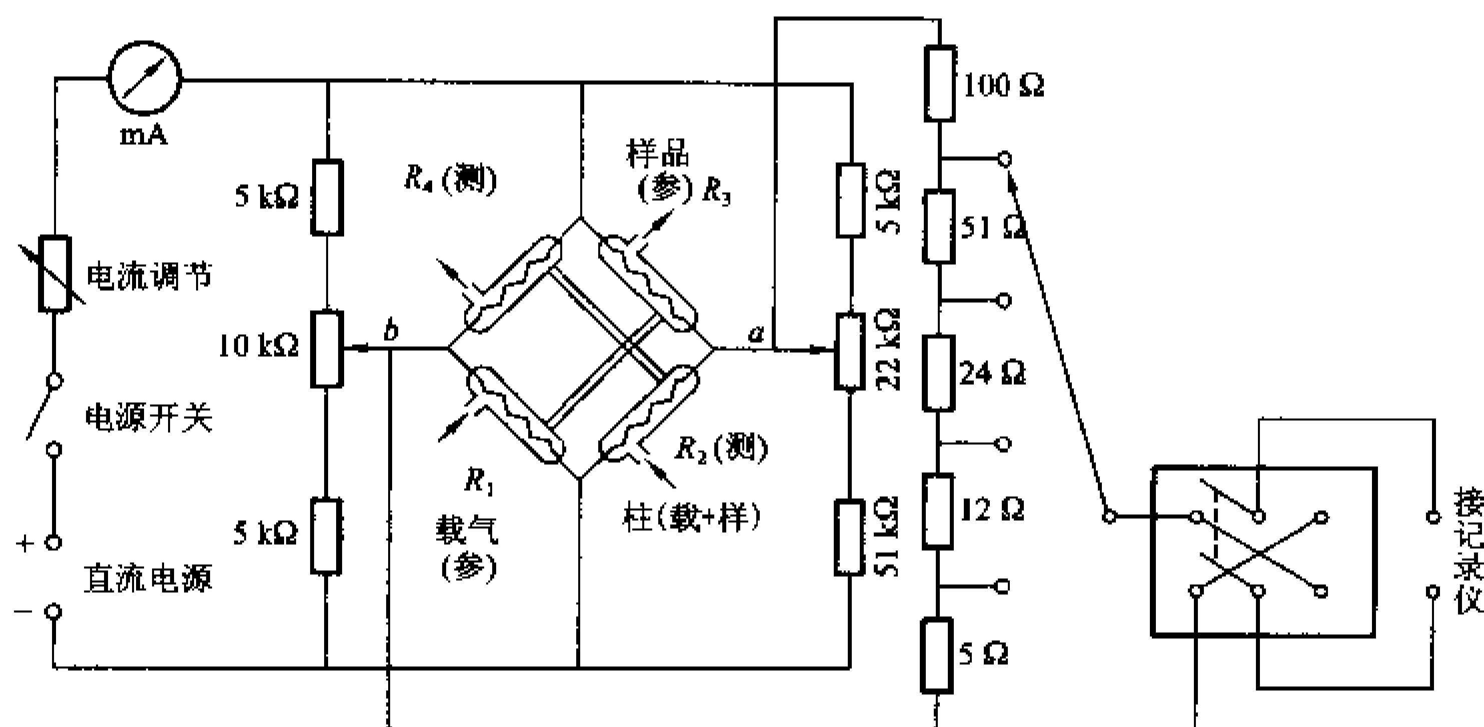
热导池检测器结构简单，制作及维修方便，而且性能稳定，对各种气体都有响应，所以是气相色谱仪中最通用的检测装置。图Ⅲ－10－4 为四臂热导池结构示意图。



图Ⅲ－10－4　四臂热导池示意图

热导池由整块不锈钢车制而成，四臂热导池装有长短、粗细、电阻值相同的金属丝，这就是热导池的核心部分——热敏感元件，其电阻温度系数要大。通常选用钨丝、镍丝、铼钨合金丝或铂铱合金丝。钨丝是最常用的热敏感元件，其阻值随温度上升而上升。以一定的直流电通入钨丝，使其发热，但热量不断地被载气带走，最后钨丝处于热平衡状态。因此具有恒定的温度和电阻值。其中只通过纯载气的池臂为参考臂，而接在色谱柱后的为测量臂。当待测组分随载气进入热导池时，由于热导系数的不同，钨丝的温度将发生变化，并导致其电阻值改变。如果把钨丝元件接于图Ⅲ－10－5 所示的直流电桥中，桥路的不平衡将有一个电信号输出，在记录仪上显示出

该信号随时间的变化关系，这就是色谱曲线。某些气体和蒸气的热导系数可参见附录五表Ⅴ－5－17。



图Ⅲ－10－5　四臂式直流电桥示意图

从图Ⅲ－10－5可看出，当没有样品进入(即四臂均为纯载气)时，电桥平衡，则有：$R_1R_3=R_2R_4$；当有样品进入测量臂时，即有混合气体进入，由于样品与载气的热导系数不同，因而引起温度变化，进而引起阻值的改变，于是电桥不平衡了，即$(R_1+\Delta R_1)(R_3+\Delta R_3)\neq R_2R_4$。桥路不平衡的信号将在记录仪上反映出来。

2. 操作参数的选择

热导池温度的波动，对记录仪上的基线稳定性影响很大，在待测样品不致冷凝的前提下，适当降低热导池温度，有利于提高检测灵敏度。通常可控制在与色谱柱所在层析室温度相近或略高一些。

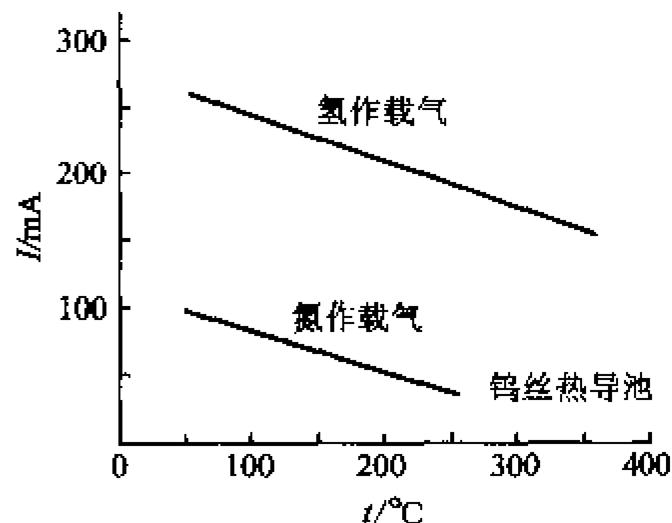
热导池的灵敏度与电桥电流的三次方成正比，但桥流过大，噪声明显，而且热丝易氧化甚至烧毁。另一方面，检测室温度和载气的导热性能对热丝的温度也有直接影响。图Ⅲ－10－6为直径15～25 μm的钨丝元件，使用H_2和N_2作载气时，最大允许桥流I与检测室温度t之间的关系。

二、氢焰离子化检测器

氢焰离子化检测器简称FID(Flame Ionization Detector)。它主要由离子室和微电流放大器两部分组成。离子室主要由收集极(电场)和火焰燃烧嘴(能源)组成。图Ⅲ－10－7是离子室结构示意图。当含样品的气体通过离子室时，在能源的作用下，定向运动，形成微电流(电流的大小直接正比于组分的含量)，它流经一个高电阻(10^7～10^{10} Ω)，产生电压降，电压降和微电流大小成正比，经过静电计管前置放大，再经过晶体管多级放大，在记录仪上便显示出色谱流出曲线。

为了使氢火焰离子化鉴定器有好的敏感度和大的线性范围，除了离子室和放大器的设计外，还必须很好地净化载气(N_2)和燃烧气(H_2和空气)，尤其注意清除压缩空气中可能含有的机油蒸气，同时柱温一般要低于固定液最高使用温度50 ℃，以保证低噪声工作。载气与氢气流量比约

为(1～1.5):1,燃烧嘴总流量应小于 80 mL·min^{-1},空气与氢气比为(10～15):1。实验证明,按这种比例关系控制流量,输出信号不受气体流速波动的影响。



图Ⅲ-10-6 钨丝热导池池体温度、载气与最大桥流关系图

Ⅳ. 气相色谱仪的安装与使用

气相色谱仪的型号有多种,但其基本原理和结构基本相同,仪器的安装和使用也大同小异。

一、气相色谱仪的选用

目前国内生产的气相色谱仪的型号很多,如上海分析仪器厂的1002型、1102型,北京分析仪器厂的3700系列和3400系列以及组装HP公司的HP-5890-Ⅱ系列,此外,还有四川、天津、南京和大连等地都有不同型号的产品。这些产品在性能上大同小异。譬如最高柱温一般在250～400 ℃,柱温均匀性在±0.1～±0.3 ℃之间;有单柱式和双柱式;所用的检测器多为TCD、FID,少量ECD、AFID、FPD可选择使用;进样方式有气体进样阀、柱头进样和自动进样等。物理化学实验中较多地选用单柱式,最高柱温300 ℃,检测器为TCD和FID的色谱仪。

二、安装和使用方法

仪器安装、使用前必须仔细阅读产品说明书,严格按照操作规程。此处介绍通常的操作步骤和应注意的事项。

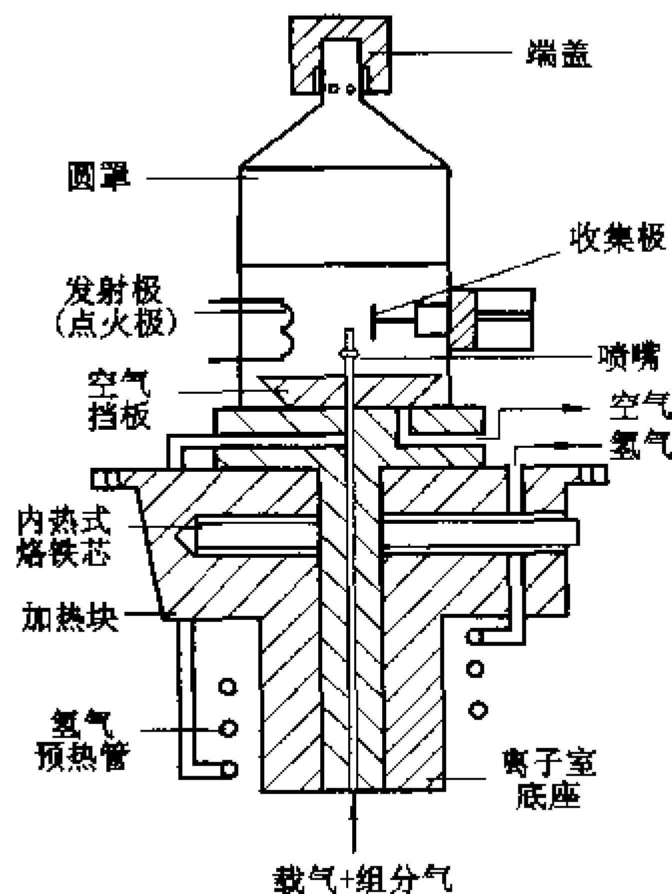
1. 使用热导池检测器的操作步骤

(1) 气路装接。根据气体流程图检查需安装的部位装接管道,在装接前应保持接头的清洁,钢瓶到仪表的连接管用 $\phi3\times0.5$ 不锈钢(或 $\phi3\times0.5$ 的聚乙烯管)。在连接时应特别注意在层析室或其他近高温处的接头一律用紫铜垫圈而不能用塑料垫圈,同时勿忘装上干燥筒。

(2) 密封性检查。先将载气出口处用螺母及橡胶闷住,再将钢瓶输出压力调到4～6 kg·cm^{-2}左右,接着打开载气稳压阀,将柱前压力调到3～4 kg·cm^{-2}左右,并察看载气的转子流量计,如流量计无读数(转子沉于底部)则表示气密性良好,若发现转子流量计有读数则表示有漏气现象,可用十二烷基硫酸钠水溶液检漏。

(3) 电器线路的装接。对号入座地接好主机与电子部件和记录仪之间的连线插头和插座;接地线必须良好可靠,绝对不可将电源的中线代替地线;电源的输入线路的承受功率必须大于成套仪器的消耗功率,且电源电路尽可能不要与大功率设备相连接或用同一线路,以免受干扰。

(4) 通载气。将钢瓶输出气压调至2～5 kg·cm^{-2},调节载气稳压阀,使柱前压在设定值上。注意钢瓶的输出压



图Ⅲ-10-7 色谱仪离子室结构示意图

力应比柱前压高 0.5 $kg \cdot cm^{-2}$以上。

(5) 调节温度。开启仪器电源总开关，主机指示灯亮，鼓风电动机开始运转。开启层析室加热开关，加热指示灯亮，层析室升温。升温情况可用测温选择开关，在测温毫伏表上读出。调节层析室温度控制器使层析室恒温在所需温度上。开启汽化加热开关，调节汽化温度控制旋钮，使汽化室升温，并用测温选择开关使其控制在需要的温度上。加热时应逐步升温，防止调压加热控制得过高，使电热丝和硅橡胶烧毁。

(6) 调节电桥。层析室温度稳定后，氢焰热导选择开关放置在"热导"，开启放大器电源开关，调节热导电流至电流表指示出需要值。(N_2作载气时，电流为 110～150 mA；H_2作载气时，电流为 150～200 mA)。

(7) 测量。开启记录仪电源开关，反复调整热导"平衡"和热导"调零"两旋钮，使记录仪指针在零位上，开启记录开关让其走基线。待基线稳定后，按下记录笔，注入试样，可得色谱曲线。

(8) 关机。测量完毕后，先抬起记录笔，再关闭记录仪各开关。然后，关闭热导池电源及温度控制器的加热开关，再开启层析室散热，待降至近室温，关闭主机电源。最后关闭钢瓶气源和载气稳压阀。

2. 使用氢焰离子化检测器的操作步骤

(1) 开机前的准备和温度调节同热导池检测器的操作步骤中(1)—(5)。

(2) 检查放大器的稳定性。将氢焰热导选择旋钮拨向"氢焰"，开启放大器电源开关，电流表指示约为 30 mA(出厂时已调好)。待 20 min 后开启记录仪电源开关，灵敏度选择在"1000"，基始电流补偿逆时针旋到底，用调零将记录仪指针调在零位。

(3) 点火。层析室温度稳定半小时后，用空气针形阀将流量调至 200～800 $mL \cdot min^{-1}$，调节氢气稳压阀，使氢气流量略高于载气流量，将点火引燃开关置于"点火"位置，约半分钟后再复原。如记录仪指针已显著漂离零点，则表示已点燃。此时，若改变氢气流量或变换灵敏度位置，基线会发生变动。调节基始电流补偿粗细调，将记录仪指针调回到记录仪量程中。然后，慢慢降低氢气流量至所需值。不要降得太快，以防熄火。再调节基始电流补偿至记录笔指零。待基线稳定后方可进样。

(4) 测量。待基线走稳后，调节变速器至适宜低速，注入试样，得色谱图谱。

(5) 关机。测量完毕后，先关闭记录仪，抬起记录笔，关闭氢气稳压阀及空气针形阀，使火焰熄灭。再关闭温度控制器、放大器的电源开关。然后，开启层析室，待冷至室温，关闭总电源。最后关闭载气稳压阀和钢瓶气源。

V. 注意事项

1. 在启动仪器前应先通上载气，特别是开"热导池电源"时必须检查气路是否接在热导池上。关闭时，则先关电源再关载气，以防烧断热导池中的钨丝。

2. 为防止放大器上热导氢焰开关选择开至"热导"而烧断钨丝，在使用氢火焰离子化检测器时可把仪器背后的热导池检测器的信号引出线插头拔去。

3. 层析室的使用温度不得超过固定液的最高使用温度。否则，固定液要蒸发流失。

4. 连接气路管道的密封垫圈若使用温度在 150 ℃以内，可用聚四氟乙烯管，超过 150 ℃时，应使用紫铜垫圈。

5. 气化器的硅橡胶密封垫片应注意及时更换，一般可进样 20～30 次，进样次数过多，垫片会被碎渣堵塞管道。

6. 稳压阀和针形阀的调节须缓慢进行。稳压阀不工作时，必须放松调节手柄（顺时针旋转）。针形阀不工作时，应将阀门处于"开"的状态（逆时针旋转）。

7. 热导池的灵敏度用衰减开关来调节，放大器的灵敏度由放大器灵敏度开关来调节，开关处于 10000 时灵敏度为最高。

8. 当热导池使用时间长或沾污脏物后，必须进行清洗。放松安装钨丝的螺丝帽，取出钨丝，用丙酮或其他低沸点有机溶剂清洗并烘干，热导池块也应作同样清洗后烘干。在清洗钨丝时当心钨丝扭断。重新安装钨丝时注意不能使钨丝碰到热导池块的腔体。

Ⅵ．参考资料

1 成都科技大学分析化学教研室．分析化学手册．第四分册，色谱分析 上册．北京：化学工业出版社，1984

2 商登喜．气相色谱仪的原理及应用．北京：高等教育出版社，1989

3 朱良漪．分析仪器手册．北京：化学工业出版社，1997

仪器十一 真 空 计

真空计是一种测量真空系统气体压力的仪器。其测量部分为真空规。真空规一般可分为绝对和相对真空规两大类，前者如麦克劳(McLeod)真空规，或称麦氏真空规；后者如热偶规、电离规等。热偶规或电离规与指示仪表组成的仪器即为通常所称的真空计。绝对真空规目前多用于校正。在教学、科研和生产中常用相对真空规。

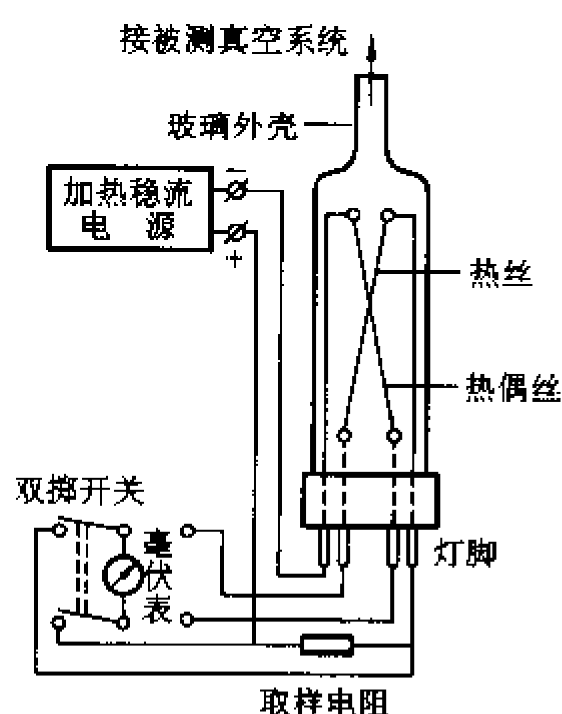
Ⅰ．热偶规和电离规管

在 10^{1}～10^{-6} Pa 范围内，热偶规和电离规是使用最多的两种规管。

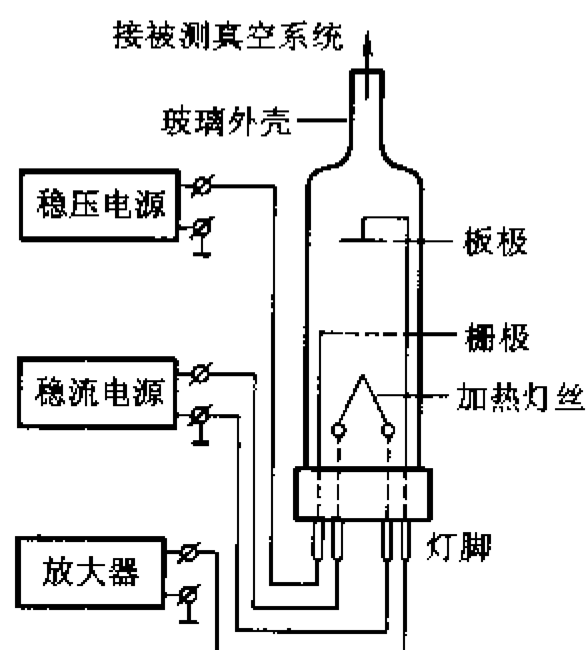
一、热偶规适用于测量 10^{1}～10^{-1} Pa 的低真空系统。热偶规核心部分为热丝和热偶丝，其附属设备为电源和用于热电势测量的毫伏表，其结构如图Ⅲ－11－1 所示。

对热丝通以电流予以加热。令加热电流保持恒定，热丝的温度将与周围气体的热导系数及绝对压力有关。气体热导系数越大或压力越低，则热丝的温度就越高。一些常见气体的热导系数可参见附录五表Ⅴ－5－17。当真空计用于测量除空气以外的其他气体时，应作特殊校正。对于同一种气体，热丝温度取决于系统内气体的压力。热丝的温度由热偶丝测量，其热电势在毫伏表上直接以压力标出。

二、电离规可认为是一个特制的三极管，它适用于 10^{-1}～10^{-6} Pa 的高真空系统。其结构如图Ⅲ－11－2。电离规管的灯丝通电加热后发射出的电子被带正电的栅极加速向板极飞去。高速飞行的电子与气体分子碰撞而使其电离。气体正离子被带负电位的板极（或称收集极）吸收而形成离子流，正离子电流 I_+ 与阴极发射电流 I_e、真空系统的气体压力成正比：



图Ⅲ－11－1　热偶规结构示意图



图Ⅲ－11－2　电离真空规结构示意图

$$I_+ = SI_e p \qquad (Ⅲ-11-1)$$

式中 S 称为规管灵敏度，其单位为 Pa^{-1}。在一定范围内，S 可视为常数。因此，I_e 一经确定，由 I_e 即可得出系统的压力。为使规管参数保持恒定，必须采用比较完整的稳压稳流装置。另一方面，由于气体压力很低，I_e 值很小，故还需一套弱电流放大器。

应该指出，电离真空规也需要用绝对真空规进行校准。通常电离真空规的灵敏度是在氮气气氛中测定的。由于各种气体的电离电势及电离几率不同，因此严格说来，当测量对象变化时，测量读数应乘以相应的校正系数。各有关气体的校正系数见技术第五章。

三、高程(也称宽量程)电离真空规管。物理化学实验室常使用机械泵－扩散泵真空系统。前述电离规在压力大于 10^{-1} Pa 时不能使用，而高程电离真空规管在栅极与阴极丝之间加上一个辅助电极，并采用抗氧化的氧化铱阴极，可用于 $10^{2} \sim 10^{-4}$ Pa 范围，工作时即使短时间暴露于大气中也不致烧坏。

Ⅱ．复合真空计的使用方法

复合真空计与热偶及电离规联合配套使用。各种牌号产品的工作原理及面板开关大同小异。

一、热偶规的使用方法

1．工作电流的确定

热偶规管在启封之前的真空度一般为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa，具体数值在出厂时均有标示。将未启封的热偶规管通过缆线与复合真空计相接。将规管选择开关置于“热偶”处，通电预热 10 min，将热偶规状态选择开关置于“测量”处，调节热偶规加热电流旋钮，使表头指针恰好指在规管出厂时标示的压力处，并保持 3 min 不变。再将开关拨到“电流”位置。如此反复测量三次。此时表头上的电流示值即为该热偶规的工作电流值。该电流数值通常为 110 mA 左右，热偶规管使用一段时间后应定期校正。

2．规管安装

将规管启封，使规管启封口朝上，底座朝下并垂直安装于被使用的真空系统上，接入方式可用适当长度的真空橡皮管或各种类型的插压密封座。与玻璃系统直接焊封连接。

3. 真空度的测量

热偶规主要用于低真空的测量。在规管与真空系统连接好之后，将规管选择开关拨到"热偶"位置，接通总电源。调整加热电流旋钮至启封前所确定的工作电流值。然后将操作开关拨到"测量"位置，表头中间一行刻度值即为此时系统的真空度。

二、电离规的使用方法

当系统达到高真空（$<10^{-1}$ Pa）时，才可使用电离规进行测量。此时将规管选择开关拨到"电离"位置，接通电源，仪器进入工作状态。测量－除气转换开关置于"测量"，电离规操作开关拨到"发射"位置，按下启动按钮，即能听到仪器内部继电器吸动声。此时电离指示灯点亮，表示电离规管已加热工作。调节灯丝发射电流旋钮，使表头指针至红线刻度"5"处，即发射电流为5 mA。将电离规操作开关拨到"调零"位置，调节满度调节旋钮，使表头指示为零位。再拨到"满调"位置，并调节满调旋钮使表头指针至满刻度。如此重复三次，然后将操作开关顺时针拨到适当档位，表头最外一行刻度值乘上该档位的数量级，即为系统的真空度。

当系统压力低达 1×10^{-1} Pa 时，应对电离规管进行除气。将测量－除气开关拨到"除气"位置，同时将操作开关灵敏度降低一档。除气完毕，则将开关拨回"测量"位置。注意，除气时间不宜过长。

三、宽量程电离真空计使用方法

宽量程真空计与前述宽量程电离真空规配套使用。具体安装和操作应按产品说明书进行。

仪器十二　古埃磁天平

古埃（Gouy）磁天平的特点是结构简单，灵敏度高。用古埃磁天平法测量物质的磁化率进而求得永久磁矩和未成对电子数，这对研究物质结构具有重要意义。这里以复旦大学研制的 FD－FM－A 型古埃磁天平为例来说明其结构原理及使用方法。

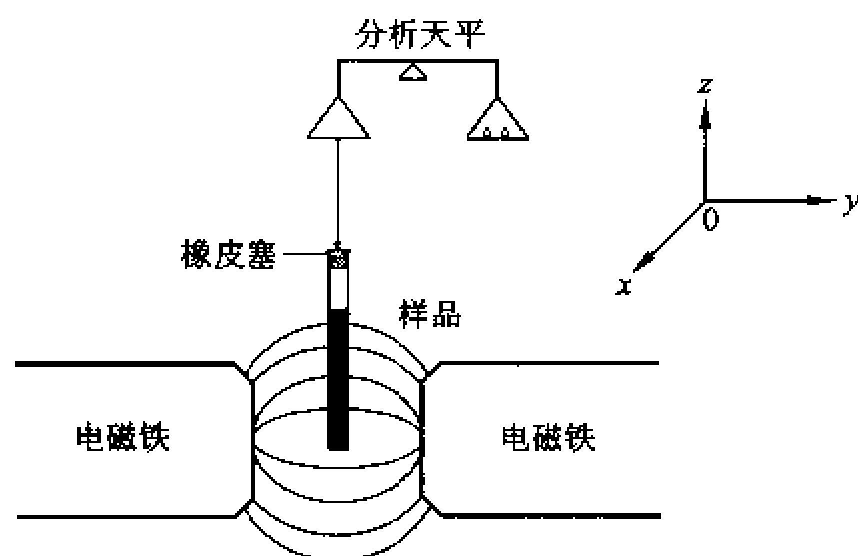
Ⅰ. 工作原理

古埃磁天平的工作原理如图Ⅲ－12－1所示。将圆柱形玻璃样品管（内装粉末状或液体样品）悬挂在分析天平的一个臂上，使样品管底部处于电磁铁两极的中心（即处于均匀磁场区域），此处的磁场强度最大。样品管的顶端离磁场中心较远，磁场强度很弱，而整个样品处于一个非均匀的磁场中。但由于沿样品轴心方向，即图示 z 方向，存在一磁场强度梯度 $\partial H/\partial z$，故样品沿 z 方向受到磁力的作用，它的大小为：

$$f_z=\int_{H}^{H_0}(\chi-\chi_{空})\mu_0 SH\frac{\partial H}{\partial z}\mathrm{d}z \qquad (Ⅲ-12-1)$$

式中 H 为磁场中心磁场强度，H_0 为样品顶端处的磁场强度，χ 为样品的体积磁化率，$\chi_{空}$ 为空气的体积磁化率，S 为样品的截面积（位于 x、y 平面），μ_0 为真空磁导率。

通常 H_0 即为当地的地磁场强度，约为 40 $A\cdot m^{-1}$，一般可略去不计，则作用于样品的力为：



图Ⅲ－12－1　古埃磁天平工作原理示意图

$$f_z = \frac{1}{2}(\chi - \chi_{空})\mu_0 H^2 S \tag{Ⅲ－12－2}$$

由天平分别称得装有被测样品的样品管和不装样品的空样品管在有外加磁场和无外加磁场时的质量变化，则有

$$\Delta m = m_{磁场} - m_{无磁场} \tag{Ⅲ－12－3}$$

显然，某一不均匀磁场作用于样品的力可由下式计算：

$$f_z = (\Delta m_{样品+空管} - \Delta m_{空管})g \tag{Ⅲ－12－4}$$

于是有

$$\frac{1}{2}(\chi - \chi_{空})\mu_0 H^2 S = (\Delta m_{样品+空管} - \Delta m_{空管})g \tag{Ⅲ－12－5}$$

整理后得

$$\chi = \frac{2(\Delta m_{样品+空管} - \Delta m_{空管})g}{\mu_0 H^2 S} + \chi_{空} \tag{Ⅲ－12－6}$$

物质的摩尔磁化率　$\chi_M = \dfrac{M\chi}{\rho}$，而　$\rho = \dfrac{m}{hS}$

故

$$\chi_M = \frac{M}{\rho}\chi = \frac{2(\Delta m_{样品+空管} - \Delta m_{空管})ghM}{\mu_0 m H^2} + \frac{M}{\rho}\chi_{空} \tag{Ⅲ－12－7}$$

式中 h 为样品的实际高度，m 为无外加磁场时样品的质量，M 为样品的摩尔质量，ρ 为样品的密度(固体样品则指装填密度)。

(Ⅲ－12－7)式中真空磁导率 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ N·A^{-2}；空气的体积磁化率 $\chi_{空} = 3.64 \times 10^{-7}$ (SI 单位)，但因样品管体积很小，故常予以忽略。该式右边的其他各项都可通过实验测得，因此样品的摩尔磁化率可由(Ⅲ－12－7)式算得。

(Ⅲ－12－7)式中磁场两极中心处的磁场强度 H，可用特斯拉计(原称高斯计)测量，或用已知磁化率的标准物质进行间接测量。常用的标准物质有纯水、$NiCl_2$ 水溶液、莫尔氏盐 [$(NH_4)SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$]、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 和 $Hg[Co(NCS)_4]$ 等。例如莫尔氏盐的 χ_M 与热力学温度 T 的关系式为

$$\chi_M = \frac{9500}{T+1} \times 4\pi \times 10^{-9}\ m^3 \cdot kg^{-1} \qquad (Ⅲ-12-8)$$

Ⅱ. 仪器的结构及使用

一、FD－FM－A型古埃磁天平的整机结构如图Ⅲ－12－2所示。它是由电磁铁、稳流电源、分析天平、数字式毫特斯拉计、数字式电流表和照明等部件构成的。该仪器的主要技术参数如下：

磁极直径：	40 mm
气隙宽度：	6～40 mm
磁场强度：	0～0.85 T连续可调
磁场稳定度：	优于0.01 h^{-1}
励磁电流工作范围：	0～10 A
励磁电流工作温度：	<60 ℃
功率总消耗：	约300 W

二、磁场

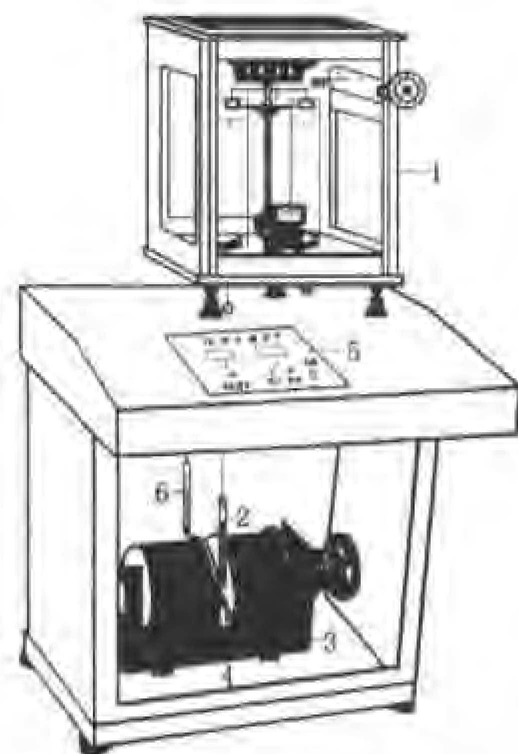
仪器的磁场由电磁铁构成，磁极材料用软铁，使励磁线圈中无电流时，剩磁为最小（数字显示0.00±0.0001）。磁极端为双截锥的圆锥体，极的端面须平滑均匀，使磁极中心磁场强度尽可能相同。磁极间的距离连续可调，便于实验操作。

三、稳流电源

励磁线圈中的励磁电流由稳流电源供给。磁天平的电路如图Ⅲ－12－3所示。电源线路设计时，采用了电子反馈技术，可获得很高的稳定度，并能在较大的幅度范围内任意调节其电流强度。

四、分析天平

FD－FM－A型古埃磁天平需与分析天平配套使用。在作磁化率测量中，常配以半自动电光天平。在安装时需作些改装，将天平左边盘底托盘拆除，改装一根细铁丝。在铁丝中点系一根细的尼龙线，线从天平左边盘处孔口穿出，线下端连接一只和样品管口径相同的橡皮塞，以便连接样品管用。



图Ⅲ－12－2　古埃磁天平结构示意图

1. 分析天平　2. 样品管　3. 电磁铁

4. 霍尔探头　5. 毫特斯拉计　6. 温度计

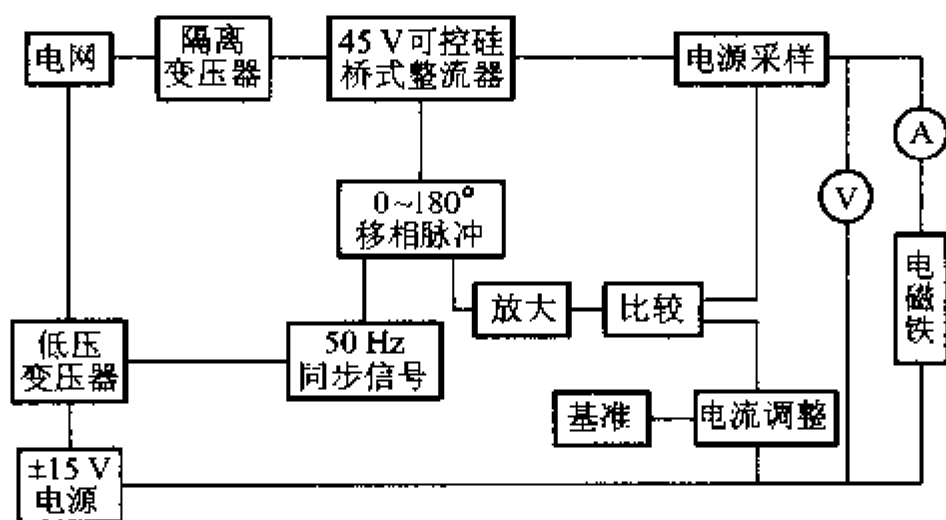
五、样品管

样品管由硬质玻璃管制成，直径0.6～1.2 cm，长度大于16 cm，一般样品管露在磁场外的长度应为磁极间隙的10倍或更大；样品管底部用喷灯封成平底，要求样品管圆而均匀。测量时，将上述橡皮塞紧紧塞入样品管口，样品管则悬挂于天平盘下。注意样品管底部应处于磁场中部。

样品管为逆磁性，可按式（Ⅲ－12－4）予以校正，并注意受力方向。

六、样品

金属或合金物质可做成圆柱体直接挂在磁天平上测量；



图Ⅲ-12-3 古埃磁天平电路方框图

液体样品则装入样品管测量；固体粉末状物质要研磨后再均匀紧密地装入样品管测量。古埃磁天平不能测量气体样品。

微量的铁磁性杂质对测量结果影响很大，故制备和处理样品时要特别注意防止杂质的沾污。

七、MT-A型毫特斯拉计使用说明

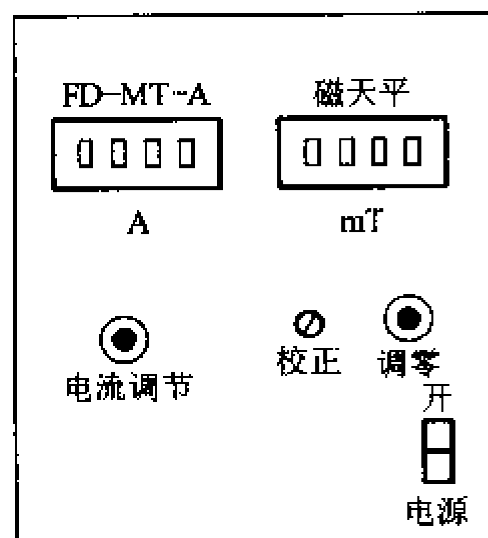
MT-A型毫特斯拉计及电流显示均为数字式，同装在一块面板上，面板结构如图Ⅲ-12-4所示。其操作步骤说明如下：

1. 检查两磁头间的距离，应在20 mm左右，试管尽可能在两磁头间的正中。

2. 将电流调节器(多圈电位器)左旋至最小，即接通电源时电流为零。

3. 接通电源，此时A表应显示0000，mT表显示值不一定是全零，仪器预热5 min后，通过调节调零电位器使mT表显示正或负的全零值。

4. 校正mT表：调节电流电位器使A表显示10.00(10 A)，此时mT表显示值应在900±30个字。偏差较大时可检查磁头间距；如果磁头间距确在20 mm处，可检查探头是否处于磁场最强处；如上述两项结果均正常则可用小螺丝刀旋转校正电位器使数值达到要求。然后复位到全零或再作一次电源与毫特斯拉计的对应操作。



图Ⅲ-12-4 毫特斯拉计面板示意图

八、注意事项

1. 磁天平的总机架必须水平放置，分析天平应作水平调整。

2. 吊绳和样品管必须与其他物品至少相距3 mm以上。

3. 励磁电流的升降应平稳、缓慢。

4. 测试样品时，应关闭仪器的玻璃门，避免环境对整机的振动。

5. 霍尔探头两边的有机玻璃螺丝可使其调节至最佳位置。在某一励磁电流下，打开毫特斯拉计，然后稍微转动探头使特斯拉计读数在最大值，此即为最佳位置。将有机玻璃螺丝拧紧。如发现毫特斯拉计读数为负值，只需将探头转动180°即可。

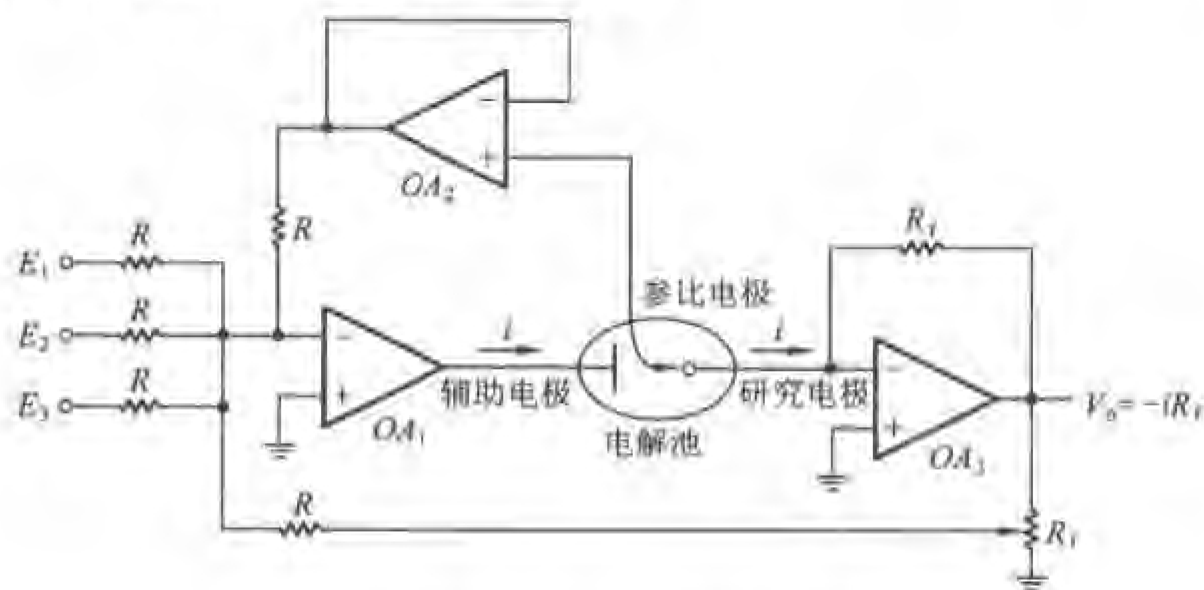
仪器十三　电化学测量分析仪(电化学工作站)

电化学测量是物理化学实验中的一个重要手段。随着数字和电子技术的高速发展,电化学测量仪器也在不断发展、更新。传统的由模拟电路的恒电位仪、信号发生器和记录装置组成的电化学测量装置已被由计算机控制的电化学测量装置所替代。下面以上海辰华仪器公司的CHI600A系列的电化学工作站为例,说明现代电化学测量仪器的原理和使用方法。

1. 工作原理

电化学测量仪器通常由恒电位仪、信号发生器、记录装置以及电解池系统组成。电解池则常含有三个电极:工作电极(又称研究电极),参比电极和辅助电极。恒电位仪可通过反馈系统自动调节流过工作电极和辅助电极间的电流,从而控制工作电极和参比电极之间的电位。恒电位仪由运算放大器构成。图Ⅲ-13-1是一个典型的恒电位仪电路。

图Ⅲ-13-1电路中OA_1是恒电位仪的控制放大器。控制放大器的输入端具有加法器的功能,可允许直流、交流、扫描、脉冲等电压信号的叠加,从而实现各种电压波形的输入。工作电极和参比电极间的控制电位为$E_1+E_2+E_3$。OA_2是高输入阻抗的电压跟随器,这可防止参比电极流过电流而造成参比电极极化。OA_3为电流-电压转换器。也采用高输入阻抗的放大器。流过工作电极和辅助电极间的电流经OA_3会转换成易于测量的电压信号,从而由记录装置记录。电流测量的灵敏度可通过改变OA_3的反馈电阻R_f而改变。图中还给出了用于正反馈iR降补偿的电路。通过调节电位器R_f,可使正比于流过电解池电流的电压量正反馈回控制放大器的输入端,以补偿由于电流流过溶液内阻而产生的压降。

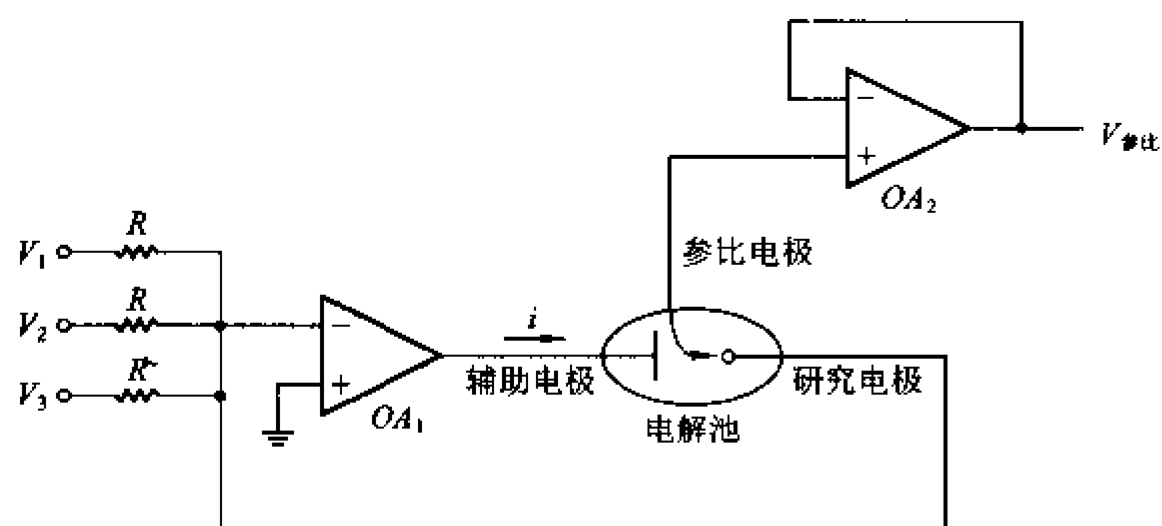


图Ⅲ-13-1　典型的恒电位仪电路

在电化学测量中还经常用到恒电流仪。恒电流仪可用于控制流过工作电极和辅助电极间的电流大小,同时记录工作电极和参比电极之间的电位随时间的变化。恒电流仪通常也由运算放大器组成。图Ⅲ-13-2是一个典型的恒电流仪电路。

图Ⅲ-13-2中OA_1为恒电流电路。流过工作电极和辅助电极间的电流等于$(V_1+V_2+V_3)/R$。电流的大小可通过改变输入电压V或输入电阻R来调节。OA_2是高输入阻抗的电压

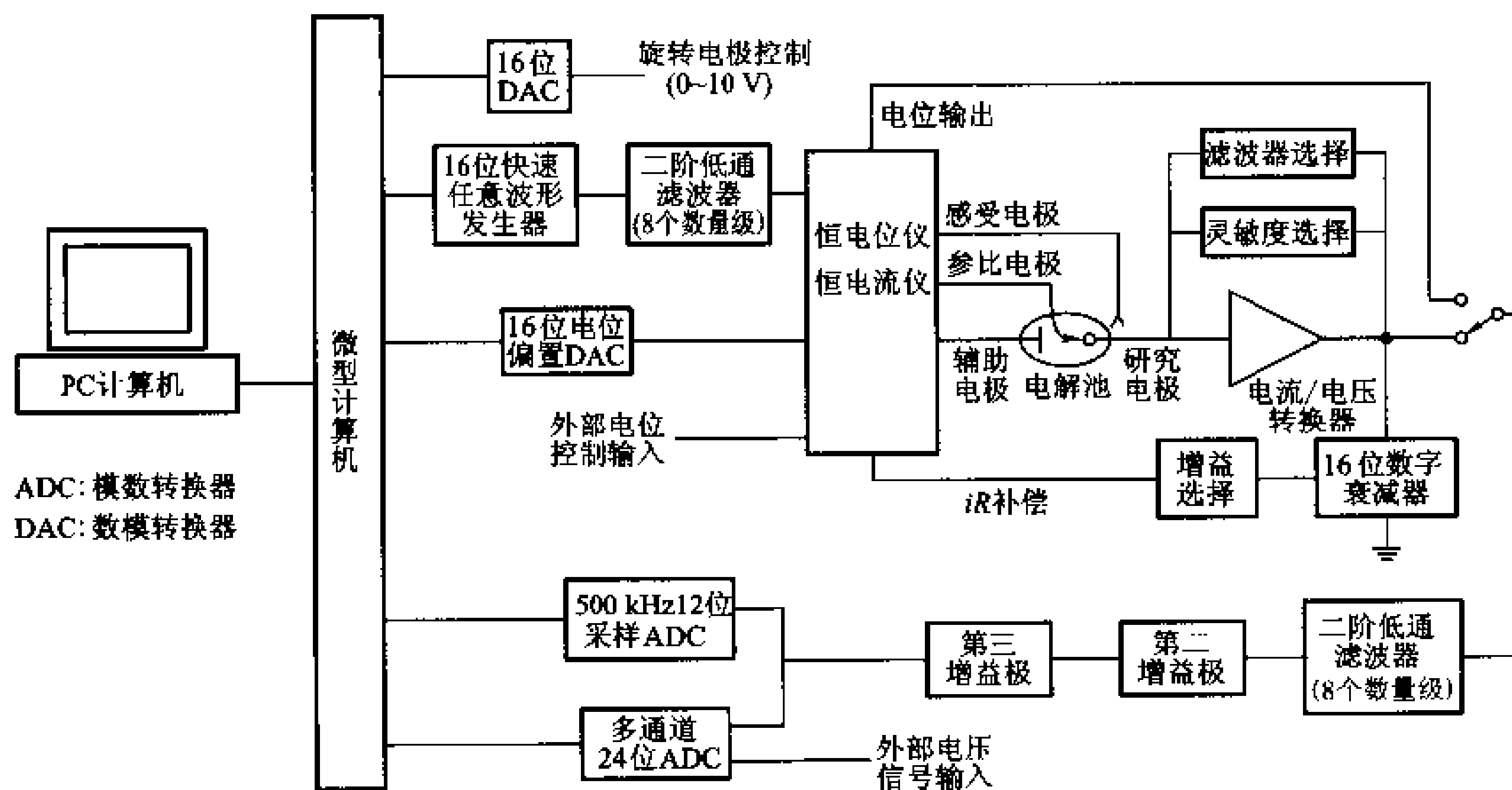
跟随器，以防止参比电极流过电流而造成极化。由于工作电极接在 OA_1 的反相端（虚地端），OA_2 的输出即参比电极与工作电极间的电位差，可由记录装置记录。



图Ⅲ－13－2　典型的恒电流仪电路

Ⅱ．仪器的功能

现代电化学测量仪器通常都采用计算机控制。但其核心的恒电位仪和恒电流仪仍采用运算放大器构成。图Ⅲ－13－3 给出了上海辰华仪器公司的 CHI600A系列的电化学工作站的电路示意图。该工作站由计算机控制进行测量。计算机的数字量可通过数模转换器(DAC)而转换成能用于控制恒电位仪或恒电流仪的模拟量；而恒电位仪或恒电流仪输出的电流、电压及电量等模拟量则可通过模数转换器转换成可由计算机识别的数字量。通过计算机可产生各种电压波形、进行电流和电压的采样、控制电解池的通和断、灵敏度的选择、滤波器的设置、iR 降补偿的正反馈



图Ⅲ－13－3　CHI600A 系列的电化学工作站的电路示意图

量、电解池的通氮除氧、搅拌、静汞电极的敲击和旋转电极控制等等。由于计算机可同步产生扰动信号和采集数据，使得测量变得十分容易。计算机同时还可用于用户界面、文件管理、数据分析、处理、显示、数字模拟和拟合等。计算机控制的CHI600A系列电化学工作站十分灵活，实验控制参数的动态范围极为宽广，并将多种测量技术集成于单个仪器中。不同实验技术间的切换亦十分方便。

CHI600A系列的电化学工作站的具体功能参见表Ⅲ-13-1。从表中可见该仪器几乎集成了常规的电化学测量技术。

表Ⅲ-13-1 CHI600A系列的电化学工作站功能一览表

功　能	功　能	功　能
循环伏安法(CV)	线形电位扫描法(LSV)	交流阻抗测量(IMP)
阶梯波伏安法(SCV)	塔菲尔曲线(TAFEL)	交流阻抗-时间测量(IMPT)
计时电流法(CA)	计时电量法(CC)	交流阻抗-电位测量(IMPE)
差分脉冲伏安法(DPV)	常规脉冲伏安法(NPV)	计时电位法(CP)
差分常规脉冲伏安法(DNPV)	方波伏安法(SWV)	电流扫描计时电位法(CPCR)
交流伏安法(ACV)	二次谐波交流伏安法(SHACV)	电位溶出分析(PSA)
电流-时间曲线($I-t$)	差分脉冲电流检测(DPA)	开路电位-时间曲线(OCPT)
差分脉冲电流检测(DDPA)	三脉冲电流检测(TPA)	恒电流仪
控制电位电解库仑法(BE)	流体力学调制伏安法(HMV)	旋转圆盘电极转速控制(0-10V)
扫描　阶跃混合方法(SSF)	多电位阶跃方法(STEP)	任意反应机理CV模拟器

Ⅱ. 参数指标

电位范围:	±10 V	电位上升时间:	<2 μs
槽压:	±12 V	电流范围:	250 mA
参比电极输入阻抗:	1×10^{-12} Ω	电流灵敏度:	$1\times10^{-12}\sim0.1$ A·V^{-1}
电流测量分辨率:	$<1\times10^{-9}$ A	电位更新速率:	5 MHz
CV的最小电位增量:	0.1 mV	CV和LSV扫描速率:	1 μV～5×10^{3} V·s^{-1}
CA和CC脉冲宽度:	0.1 ms～1 ks	DPV和NPV脉冲宽度:	0.1 ms～10 s
CA和CC阶跃次数:	320	SWV频率:	1 Hz～100 kHz
ACV频率:	1 Hz～10 kHz	SHACV频率:	1 Hz～1 kHz
IMP频率:	0.1 μHz～100 kHz	最大数据长度:	128 000点
自动和手动欧姆降补偿		自动和手动设置低通滤波器	

Ⅳ. 软件特点和操作方法

仪器由外部计算机控制，且在视窗操作系统下工作。用户界面遵守视窗软件设计的基本规则。控制命令参数所用术语均为化学工作者熟悉和常用的。最常用的一些命令在工具栏上均有相应的快捷键，便于执行。仪器的软件还提供方便的文件管理、几种技术的组合测量、数据处理和分析、实验结果和图形显示等功能。

如果配以其他一些仪器，该仪器还可用于旋转环盘电极的测量、电化学石英晶体微天平的测量和微电极的测量等技术。

仪器十四　核磁共振仪

Ⅰ、基础知识

一、核磁共振现象

原子核是由质子和中子组成，它和电子一样都作自旋运动，因此具有磁矩。核自旋运动是核的固有特性，用自旋量子数 I 来描述。原子核的自旋量子数可分为三类：(1) 质量数和电荷数（即原子序数）均为偶数的核，如 ^{12}C，^{16}O 等，自旋量子数 I 为零；(2) 质量数为奇数的核，如 ^{1}H，^{13}C，^{15}N，^{17}O，^{19}F，^{29}Si，^{27}Al，^{31}P 等，自旋量子数 I 为半整数：1/2；3/2…；(3) 质量数为偶数，但电荷数为奇数的核，如 ^{2}H，^{14}N 等，自旋量子数 I 为整数：1，2，…。$I\neq0$ 的核才能发生核磁共振现象。

当 $I\neq0$ 的核，在磁感应强度为 B_0 的外加静磁场中，核磁矩受到力矩的作用，它会像陀螺似的绕 B_0 作旋进运动（拉莫进动），原来简单的核自旋能级分裂为 $(2I+1)$ 个能级（核的塞曼能级），能级的高低由核自旋磁量子数 M_I 决定，（其取值是 $M_I=I, I-1, I-2, \cdots, -I$）。相邻两能级之差

$$\Delta E=\gamma\hbar B_0 \qquad (\text{Ⅲ}-14-1)$$

式中 $\hbar=h/2\pi$；ΔE 的单位是 J；γ 为核的旋磁比，单位是 $rad\cdot T^{-1}\cdot s^{-1}$；$h$ 是普朗克常数，单位是 $J\cdot s^{-1}$；B_0 是静磁场强度，单位是 T。

此时再施加一频率为 ν 射频场强为 B_1 的电磁波，其能量是 $h\nu$，恰好与该核的相邻磁能级的能量差值 ΔE 相等时，核体系将会吸收电磁辐射，产生能级跃迁，此即核磁共振现象。

核磁共振条件为：

$$h\nu=\Delta E=\gamma\hbar B_0 \qquad (\text{Ⅲ}-14-2)$$

$$\nu=\frac{\gamma B_0}{2\pi},\ \omega=\gamma B_0 \qquad (\text{Ⅲ}-14-3)$$

式中 ν 是共振频率；ω 是圆频率（$\omega=2\pi\nu$），单位为 $rad\cdot s^{-1}$。

从式（Ⅲ－14－3）中可知，共振频率与外加磁场的强度大小成正比，亦与核的旋磁比成正比。对某一核来讲，磁场强度越大，共振频率亦越高，而在同样的 B_0 条件下，则 γ 值越大，共振频率越高。表Ⅲ－14－1 列出了常见核在 $B_0=2.3488$ T 时有关的物理参数。

表Ⅲ-14-1 NMR最常用同位数核的有关物理参数

符号	天然丰度/%	I	旋磁比/10^7 rad·T^{-1}·s^{-1}	共振频率/MHz	检测灵敏度*
^1H	99.98	1/2	26.752	100.00	1
^2H	0.015	1	4.1066	15.351	3.69×10^{-6}
^7Li	92.58	3/2	10.3975	38.861	0.436
^{13}C	1.108	1/2	6.7283	25.144	3.51×10^{-4}
^{15}N	0.37	1/2	-2.712	10.133	1.21×10^{-5}
^{17}O	0.037	5/2	-3.6279	13.557	2.92×10^{-5}
^{19}F	100	1/2	25.181	94.080	0.859
^{27}Al	1005/2	5/2	4.976	26.077	0.405
^{29}Si	4.7	1/2	-5.3188	19.865	8.26×10^{-4}
^{31}P	100	1/2	10.841	40.481	0.104
^{129}Xe	26.44	1/2	7.3996	27.660	0.0106

* 灵敏度 $S/N \propto \gamma^{5/2}B^{3/2}$ 计算结果。

二、化学位移

实际上，在分子中原子核都不是裸核，核外电子在静磁场 B_0 中，由于附加的进动运动，而在 B_0 的反方向上有一个次磁场 $-\sigma B_0$，它起着磁屏蔽的作用，从而使核实际感受到的外加静磁场强度不同，因此共振频率也就不同。式(Ⅲ-14-3)可改写为

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\gamma B_0(1-\sigma) \qquad (Ⅲ-14-4)$$

式中 σ 是屏蔽常数，它是经受了核外电子、化合物分子内部各基团核邻近分子所产生的总的屏蔽效应。这种由于化学环境不同(即 σ 不同)，由此在同一静磁场中产生的共振位置变化被称为化学位移。

由式(Ⅲ-14-4)可知，同一化学环境的核在不同磁感应强度下(B_0 不同)共振频率是不同的，因此用频率来表示这同一共振峰是极不方便的。为统一起见，化学位移采用一个无量纲的相对差值 δ 来表示。由于化学位移值很小，因此将它扩大 10^6 倍。化学位移可用下式表示

$$\delta = \frac{\nu_{参}-\nu_{试}}{\nu_{参}}\times10^6 \approx \frac{\nu_{参}-\nu_{试}}{\nu_0}\times10^6 \qquad (Ⅲ-14-5)$$

式中 $\nu_{试}$ 是被测样中该核的共振频率；$\nu_{参}$ 是对该核公认的标准物中指定核的共振频率；ν_0 是仪器公称频率。因为 $\nu_{参}$ 和 ν_0 相差很小，所以式(Ⅲ-14-5)分母中的 $\nu_{参}$ 可用 ν_0 代替。化学位移 δ 习惯上用 ppm(10^{-6})来表示(这种表示法不符合计量法法规，但在核磁文献中还常用)。

化学位移的参考基准是人为规定的，不同的核有不同的参考标准物，四甲基硅烷(TMS)屏蔽常数比大多数有机化合物屏蔽常数大，且化学性质稳定，沸点低，易除去。因此目前公认用四甲基硅烷兼作 ^1H、^{13}C 和 ^{29}Si 的基准。把它们的化学位移都定为零。

不同的核的化学位移范围不同，^1H 的化学位移范围一般在 0～15 ppm，^{13}C 一般在

0～200 ppm，而^{195}Pt 和^{59}Co 则可达 1400～1800 ppm。^{1}H 和^{13}C 的 NMR 研究最多，数据积累亦最多，较详细的有关化学位移参见文献[1]和[2]。

根据分子中的不同化学环境下 H 核的 δ 值，可推测氢核所属的基团，从而鉴别分子的结构。根据^{1}H NMR 谱积分面积，则可计算出该基团所包含 H 的个数。

三、自旋耦合和耦合常数

在高分辨核磁共振实验中，所得到的共振信号大多是裂分谱线，这种裂分是磁性核之间自旋－自旋耦合干扰作用产生的结果，自旋耦合是同一分子的磁性核间通过连接这些核的价电子相互传递自旋状态信息的过程。自旋耦合所引起的谱线增多称之为裂分。在干扰作用很弱时，谱线裂分的宽度就是耦合常数 J；干扰作用很强时，则不能直接从裂分宽度测得。耦合常数的一般表示法为$^{n}J_{A-B}$，n 为相隔的键数，A、B 则为相互耦合的核，单位是赫兹。在氢谱中见得较多的是相隔三根键的氢、氢耦合$^{3}J_{H-H}$。通过四根键或五根键连接的核之间的耦合称为远程耦合。

耦合常数的大小取决于连接两耦合核的种类、核间距离、连接化学键的个数与类型以及它们在分子结构中所处的位置，因此可以从中获取有用的结构信息。当两个相互耦合的核之间的化学位移的差值 $\Delta\delta$(以赫兹表示)与耦合常数 J 的比($\Delta\delta/J$)大于 6 时，该体系为弱耦合，裂矩即是它们间的耦合常数；当 $\Delta\delta/J<6$ 时，则为强耦合。前者是一级类型谱，后者是高级类型谱。

四、核的弛豫

当进动核吸收了射频场 B_1 的辐射能后，由低能态跃迁到高能态，此时波兹曼分布被破坏，而被激发到高能态的核必须经过适当的途径，释放出能量转变成低能态的核，最终达到波兹曼分布。这一过程称为弛豫过程。

弛豫可分为纵向弛豫和横向弛豫两类。纵向弛豫是高能态核的能量以热的形式传递给周围环境，如传递给固体晶格、周围溶剂分子等的过程，亦叫自旋－晶格弛豫，以 T_1 来表征。横向弛豫是体系内部自旋状态的交换过程，又称自旋－自旋弛豫，以 T_2 来表征。

化学位移、耦合常数、弛豫时间是核磁共振中三个最基本的，亦是最重要的参数，它们可以为人们提供很多十分有用的信息。

五、核磁共振谱仪

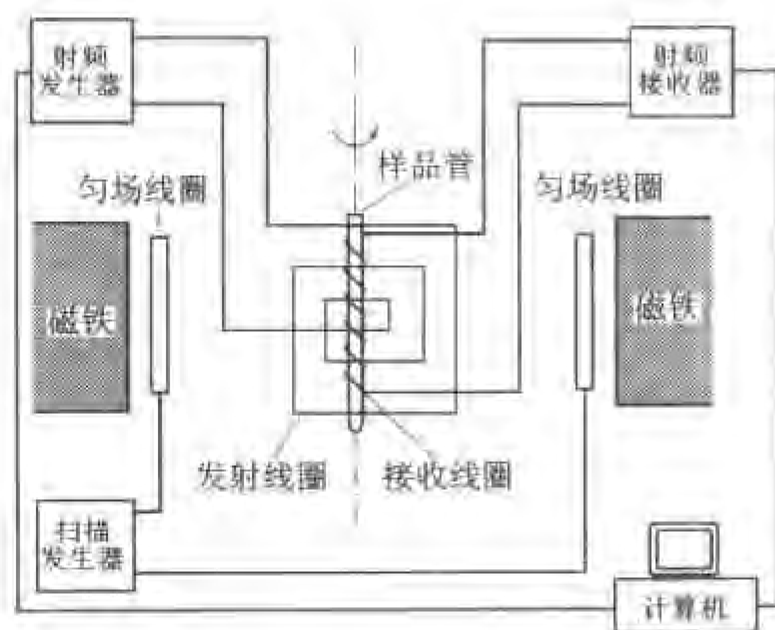
核磁共振谱仪种类大致可从以下几个方面来划分：从磁场的产生方式不同，可分为永久磁铁和电磁铁；从电磁波交变频率分，有 60 MHz、90 MHz…，甚至 800～900 MHz 的各种商品谱仪；从仪器扫描方式分，有连续扫描和脉冲傅里叶变换；当然从扫描方式上分，还有扫场式和扫频式。目前很大部分的谱仪都是超导脉冲傅里叶变换谱仪，均可测定^{1}H 核和其他核，如^{13}C、^{19}F 等。目前国内 300～500 MHz 的谱仪已十分普及。但是教学中仍在用 60 MHz 的永久磁铁谱仪。

HITACHIR－1500 型是 60 MHz 永久磁铁的脉冲傅里叶变换核磁共振仪，常用于教学，只能测定^{1}H NMR。

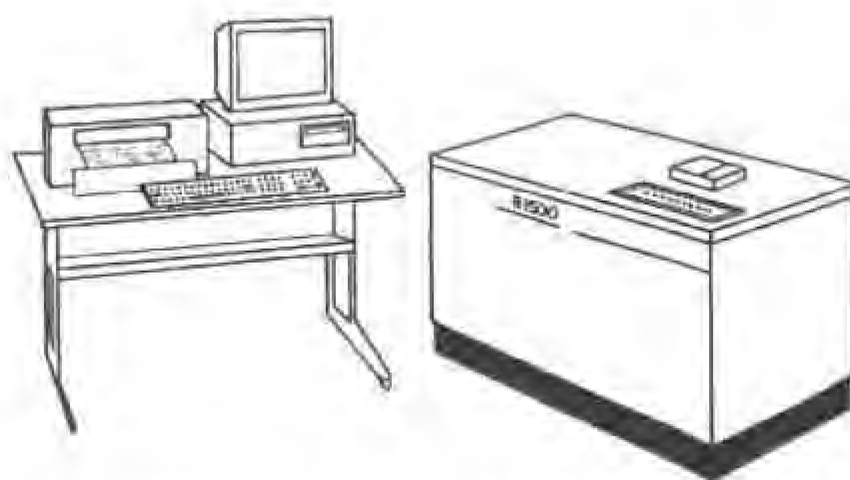
Ⅱ. R－1500A 傅里叶变换核磁共振谱仪简介

R－1500A 傅里叶变换核磁共振谱仪的框图参见图Ⅲ－14－1。其外型如图Ⅲ－14－2 所示。

该仪器可分成两大部分：第一部分是计算机系统，这是谱仪的首脑控制系统，发出各种指令，



图Ⅲ-14-1　核磁共振谱仪的结构框图



图Ⅲ-14-2　核磁共振谱仪示意图

得到 NMR 的信息，进行数据处理，绘图等。第二部分是执行系统（主机部分），包括射频发射（接收）、探头、磁体和高场线圈等 NMR 所必需的部件。

在计算机上进行匀场、分辨率调整及采样参数设定等准备工作完成后，放入样品管，即可进行 ^{1}H NMR 的测定。

R－1500A 谱仪操作步骤如下：

1．开启计算机和空压机

2．用 TMS 标准样品锁场，具体操作为

（1）在计算机屏幕上选中[view]－[Lock monitor]；

（2）在磁体面板上选中 $COCl_3$ 溶剂，转动 Mode 开关；调节 Field shift、Lock shift、Lock offset 进行锁场；

（3）此时显示屏上得到如图Ⅲ－14－3 所示的锁场信号；

（4）选择合适的扫描宽度，50 ppm、10 ppm、2 ppm（扫描开关 1、2、3）；

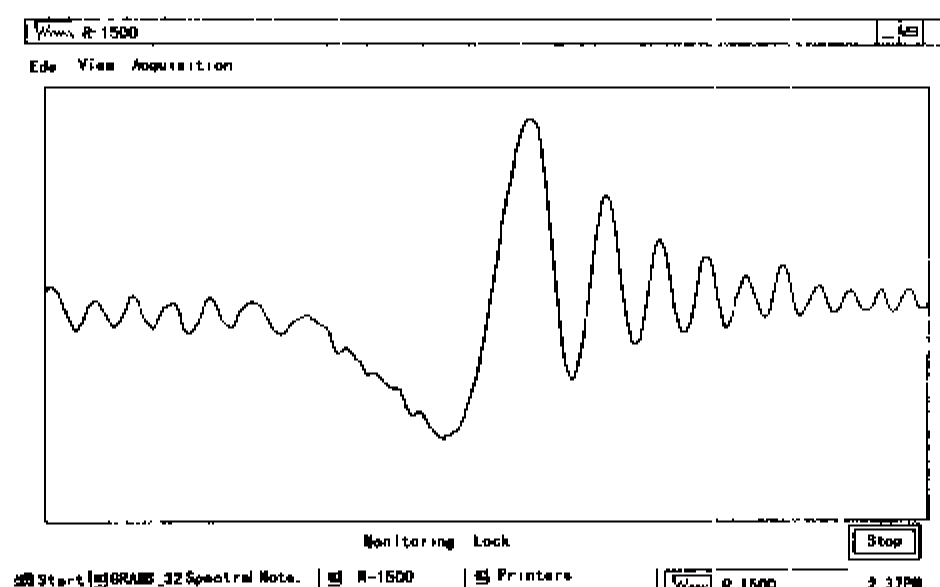
（5）点击屏右下角的 Stop 键。

3．分辨率调整

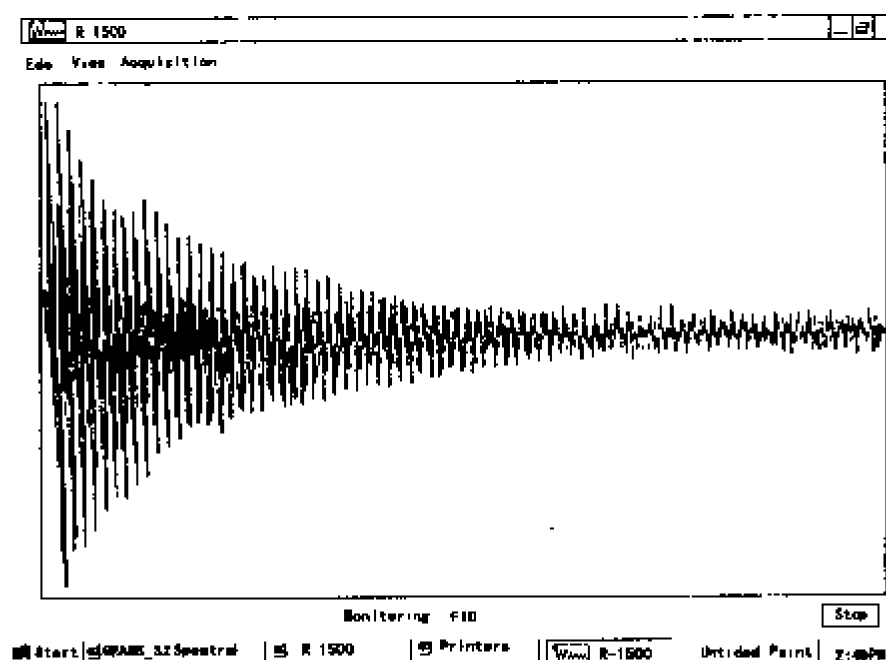
(1) 在显示屏上选中[view]-[FID Monitor];

(2) 用幅度旋钮调节 FID,直到一个适宜观察的幅度,用分辨率旋钮和分辨率红外控制钮反复调整分辨率。在屏幕上得到如图Ⅲ-14-4 所示的 FID,即为已调好分辨率。

(3) 点击右下角Stop键,返回。



图Ⅲ-14-3 锁场信号示意图



图Ⅲ-14-4 调整后的 FID 信号示意图

4. 采样(数据收集)

(1) 在屏幕上选中[Acquisition]-[Parameter]-[Normal]。

(2) 在对话框中设定采样参数。采样次数可设范围为 1~32 766 次,一般设定为 1、4 或者 8 次;数据点一般设定为 8 K 或 16 K;90°脉宽(2~256 μs),一般设定为 20 μs;谱宽(1~300 ppm),一般设定 10 或 20 ppm;脉冲间隔(0.5~999.9 s),一般设定为 5~8 s。

(3) 设定结束后点击comment键。

(4) 设定样品名称和其他需要的项目,如,溶剂名称、浓度以及参考样品的名称等。设定结

束后点击 OK 键确认。

(5) 点击测量条件对话框中的 Start 键,在设定条件下开始测量、采样。

(6) 测量、采样期间,文件名和采样次数同时在屏幕上显示。如点击 Stop 键,则测量、采样停止。

(7) 测量、采样结束后,数据以 CURFID01.PRM 和 CURFID01.DAT 文件自动存入计算机。(注意:如果采样未完成就停止运行,则数据会丢失。)

采样模式是“Auto T_1”、“Manual T_1”“90 Pulse Calibration”,数据将随测量次数依次自动存入。

5. 数据处理

(1) 将采样得到的 *.PRM 和 *.DAT 数据文件转换成 *.SPC 格式。

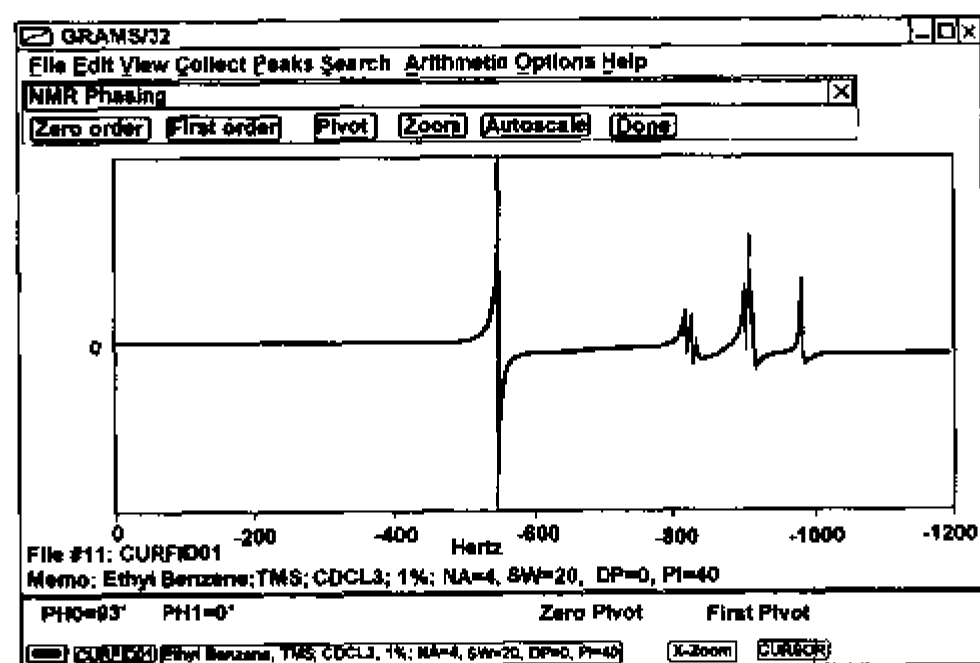
(2) 读出 FID 信号(GRAMS 格式),加窗函数处理。点击[Arithmetic]-[Apodize]-[Matched exponential],再点击 OK ,然后设定 LB 值,再点击 OK 。

(3) 点击[Arithmetic]-[Transform]进行 FT 变换,此时,屏幕上显示如图Ⅲ-14-5。

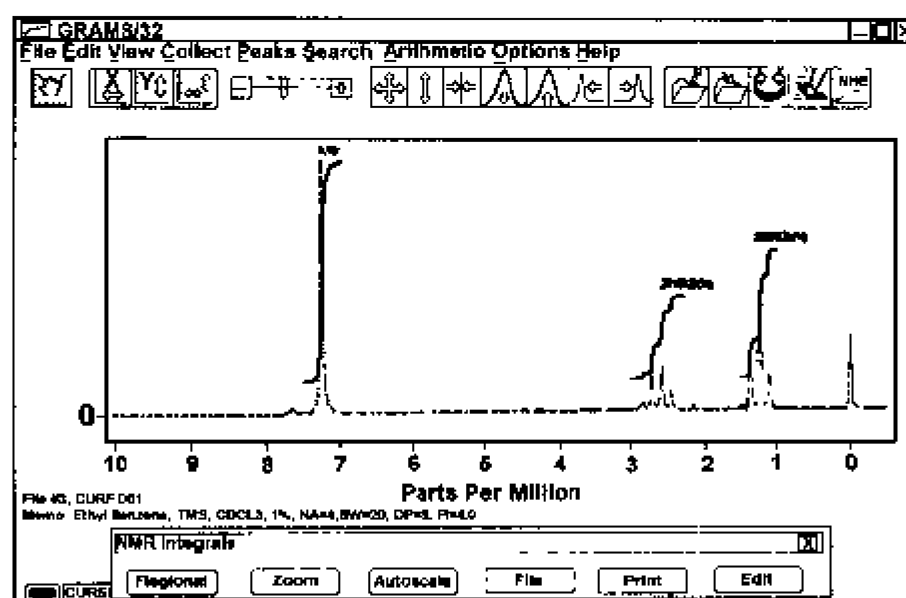
(4) 相位校正。在 FT 变换后的图Ⅲ-14-5 中,把光标移到最大峰上,① 点击 zero order ,进行零级校正(用 +、- 键校正);② 点击 First order ,进行一级校正;③ 点击 Pivot 后,再点击 Select ,将光标对齐零级校正,然后再对齐一级校正;④ 点击 ZOOM ,进行相位细调;⑤ 点击 Auto scale ,分别选择 X 和 Y 轴,或仅是 Y 轴;⑥ 点击 Done ,再点击 Disk Save ,将相位校正后的谱图存入计算机。

(5) 积分和画图。点击[Arithmetic],再点击[Integrate],根据要求进行积分,最后得到如图Ⅲ-14-6 所示的谱图。

(6) 打印结果。点击图Ⅲ-14-6 右下方 Print 键,即可得到所需的谱图。



图Ⅲ-14-5 相位调整示意图



图Ⅲ 14-6 积分后的谱图

Ⅱ. 参考资料

1 Becker E D. High Resolution NMR. 2nd edn. New York: Academic press, 1980

2 Breitma,er E, Voelcar W. Carbor - 13 NMR Spectroscopy: High - Resolntion Methods and Applications in Organic Chemistry and biochemistry. 3rd edn. Weinheim VCH, 1987

3 赵天增.核磁共振氢谱.北京:北京大学出版社,1983

4 梁祖文,裴奉奎.核磁共振波谱.北京:科学出版社,1989

5 陈培榕,邓勃.现代仪器分析实验与技术.北京:清华大学出版社,1999

第四部分 技 术

第一章 热化学测量技术

Ⅰ. 引言

研究化学过程中热效应及其规律的科学叫做热化学。早期的热化学研究工作为热力学的发展奠定了基础;反过来说,热化学又是热力学第一定律在化学过程中的具体应用。实际上,除了生成热、燃烧热和其他化学反应外,溶解、混合、吸附、相变等物理及生物过程的热效应也都可属于热化学研究的范畴。热化学的实验数据有其明确的实际应用价值;而以其为基础,还可以进一步获得反应的平衡常数和热力学的其他基本参数,并可得到有关化合物稳定性、分子的结构等方面的信息。

热是能量交换的一种形式,其惟一的表现形式是热流。或者说,热就是在一定时间内以热流形式进行的能量交换。测量一定条件下热效应的大小及其对时间的函数关系,可研究其相应的动力学行为。程序控温技术,如差热分析(DTA)、差动(或称差示)量热扫描(DSC)及热脱附(TPD)等,都是非等温的实验方法。它连续记录待测体系的某些性质随时间或温度变化关系,因此不仅反映了体系在各平衡态的信息,还可提供各平衡态之间转变的动力学信息。

热量的测量一般是通过温度的测量来实现的。温度是表述宏观物质体系状态的一个基本参量,同时也反映了物质内部大量分子和原子平均动能的大小。不同温度的物体相接触,必然有能量以热能的形式由高温物体传至低温物体。或者说,两个物体处于热平衡时,其温度相同,这是温度测量的基础。当温度计与被测体系之间真正达到热平衡时,与温度有关的物理量才能用以表征体系的温度。

必须指出,温度的量值与温标的选定有关。

本章结合基础物理化学实验的需要对温标和温度计作一简单介绍,然后再讨论热焓的测量方法,热分析技术以及热容的测定等。

Ⅱ. 温标

温标可以说是温度量值的表示方法。确立一种温标应包括:选择测温仪器、确定固定点以及对分度方法加以规定。下面介绍三种最常用的温标。

一、热力学温标

热力学温标亦称开尔文(Kelvin)温标。它是建立在卡诺(Carnot)循环基础上的、理想的一种科学温标。由于它建立在纯理论基础上,所以需要寻找一个可以使用的温标来实现。理想气体在定容下的压力或定压下的体积与热力学温度成严格的线性函数关系,因此选定气体温度计来

实现热力学温标。氦、氢、氮等气体,在温度较高、压强不太大的条件下,其行为接近于理想气体。所以,这种气体温度计的读数可以校正成热力学温度。原则上说,其他温度计都可以用气体温度计来标定,使温度计的校正读数与热力学温标相一致。

热力学温标用单一固定点定义。1948 年第九次国际计量大会决定,定义水的三相点的热力学温度为 273.16 度,水的三相点到绝对零度之间的 1/273.16 为热力学温标的 1 度。热力学温度的符号为 T,单位符号 K。水的三相点即以 273.16 K 表示。

二、国际实用温标

由于气体温度计的装置十分复杂,使用不便。为了更好地统一国际间的温度量值,现在采用《1968 年国际实用温标(IPTS-68)——1975 年修订版》。1976 年又将测温范围扩展到 0.519 K,用 EPT 76 表示。

国际实用温标是以一些可复现的平衡态(定义固定点)的指定值以及在这些温度点上分度的标准仪器作为基础的。

1. 固定点

温度计只能通过测温物质的某些物理特性来显示温度的相对变化,其绝对值还要用其他方法予以标定。通常以一定条件下某些高纯物质的相变温度作为温标的定义固定点。此外还规定了一些参考点,通常称为第二参考点。有关数据详见附录五表Ⅴ-5-6 和Ⅴ-5-7。

2. 温度计

国际实用温标规定,从低温到高温划分为四个温区,在各温区分别选用一个高度稳定的标准温度计来度量各固定点之间的温度值。这四个温度区及相应的标准温度计为:

温度范围		标准温度计
T/K	t/℃	
13.81～273.15	-259.34～0	
273.15～903.89	0～630.74	铂电阻温度计
903.89～1 337.58	630.74～1 064.43	铂铑(10%)-铂热电偶
>1 377.58	>1 064.43	光学高温计

3. 分度法

由于标准温度计的特性变化与温度的变化并非呈简单的线性关系,因此在固定点之间的温度值采用一些比较严格的内插公式求得,力求与热力学温标相一致。详细计算方法可参见专门论述[1,2]。

三、摄氏温标

摄氏温标使用较早,应用方便。它以水银-玻璃温度计来测定水的相变点,规定在标准压力 $p^{\ominus}$ 下,水的凝固点为 0 度,沸点为 100 度,在这两点之间划分为 100 等分。每等分代表 1 度,以℃表示。摄氏温度的符号为 t。

在定义热力学温标时,水三相点的热力学温度本来是可以任意选取的,但为了和人们过去的习惯相符合,规定水三相点的热力学温度为 273.16 K,使得水的沸点和凝固点之差仍保持 100 度。这就使热力学温标与摄氏温标之间只相差一个常数。因此,以热力学温标对摄氏温标重新

定义，即

$$t/℃ = T/K - 273.15 \qquad (Ⅳ-1-1)$$

根据这个定义，273.15 为摄氏温标零度的热力学温度值，它与水的凝固点不再有直接联系。不过，其优越性是明显的，开尔文温度与摄氏温度的分度值相同，因此温度差可用 K 表示也可用℃表示。

Ⅱ. 温度计

可以用于测量温度的物质都具有某些与温度密切相关而且又能严格复现的物理性质，例如体积、长度、压力、电阻、温差电势、频率以及辐射波等等。利用这些特性可以设计并制成各类测温仪器——温度计。

一、分类

温度计的种类很多，通常可分为接触式和非接触式两大类。如按用途分，可有温度测量和温差测量两类。

接触式温度计是基于热平衡原理设计的。利用物质的体积、电阻、热电势等物理性质与温度之间的函数关系制成的温度计，都属这一类。测温时需将温度计触及被测体系，使其与体系处于热平衡，两者的温度相等。这样由测温物质的特定物理参数就可换算出体系的温度值，也可将物理参数值直接转换成温度值显示出来。常用的水银温度计就是根据水银的体积直接在玻璃管壁上刻以温度值的。铂电阻温度计和常见的热电偶温度计则分别利用其电阻和温差电势来指示温度。

利用电磁辐射的波长分布或强度变化与温度间的函数关系制成的高温计系非接触型的。全辐射光学高温计、灯丝高温计和红外光电温度计都属于这一类。

在精密的热效应测量中，都使用精度较高的接触式温度计。表Ⅳ-1-1 按设计原理及制作材料不同分别介绍了一些常用的温度计。下面将对其中部分温度计作较详细讨论。

二、液体-玻璃温度计

1. 液体温度计

通常所称的液体温度计，应称为液体-玻璃温度计较为合理。以液体作为测温物质，由于玻璃的膨胀系数很小，而毛细管又是均匀的，故测温液体的体积变化可用长度改变量表示，在毛细管上直接标出温度值来。液体温度计要达到热平衡需较长时间。特别是在体系降温的测量中常会发生滞后现象，但其构造简单，读数方便，价格较低，所以，迄今仍是使用最为普遍的一个大类，如酒精温度计。

实验室使用较多的液体温度计是“全浸式”水银温度计，另有一种“局部浸入式”温度计，其浸入深度规定为 75 mm，如环境温度不为 20 ℃，则应按 ZBY270-84《工业玻璃温度计和实验玻璃温度计技术条件》加以修正。

2. 水银-玻璃温度计

它是摄氏温标的基础。水银的体积膨胀系数，在相当大的温度范围内变化很小。因此，在众多液体温度计中，以水银温度计的使用最为广泛。如按其刻度和量程范围不同，还可将水银温度计分为：

表Ⅳ－1－1　常用温度计

类　型	使用范围/℃	分辨率/℃	使用要求	特　点
液体－玻璃温度计			恒温、恒压	简单，价廉，响应慢，误差来源较多，易损坏
(1) 水银	－30～＋360	≥10^{-2}		
(2) 水银(充气)	－30～＋600	≥10^{-1}		准确度稍差
(3) 酒精	－110～＋50	10^{-1}		线性较差
(4) 戊烷	－190～＋20	10^{-1}		
(5) 贝克曼	(量程 5)	10^{-3}		专作温差测量用
热电偶温度计*		≥10^{-3}	毫伏计或电桥，冷端温度	体积小，操作简单。测量误差较小；制作再现性较差，接点及材料的非均一性可引起额外电位
(1) 铜－考铜	－250～＋300			热电势较大；材质易氧化，需常标定
(2) 镍铬－镍硅	－200～＋1100			可在 1300 ℃短时间使用
(3) 铂铑－铂	－100～＋1500	10^{-2}		价格高，热电势较小，不能在还原性气氛中使用
(4) 半导体	－200～＋500	10^{-4}**		可在 1700 ℃短时间使用
电阻温度计*			稳定电源，电势测量	响应快
(1) 铂	－260～＋1100	10^{-4}		灵敏，准确；成本高
(2) 半导体	－273～＋300	10^{-4}		小，轻，响应值大；非线性，稳定性差，需常标定，适于温差测量
石英频率温度计*	－78～＋240	10^{-2}		两个探头，可作温差测量用，温差分辨率可达 10^{-4} K
气体温度计		10^{-2}	恒容或恒压，气压计或膨胀仪	线性好；体积大，响应慢，使用不方便，通过精确计算，可作为重现热力学温标的基准温度计
(1) He	－269～0			
(2) H_2	0～＋110			
(3) N_2	＋110～＋1550			
蒸气压温度计	272～－173	10^{-2}	气压计	灵敏，简便；量程很小
辐射高温计				非接触，不干扰被测体系；与被测物体表面辐射情况有关，需标定
(1) 灯丝式	＞700～2000	10^{0}		
(2) 全辐射式*	＞700～2000	10^{0}		
(3) 光电式*	150～1600	10^{-2}		对被测对象的辐射系数要校核

* 电量输出。

** 热电堆最佳分辨率可达 10^{-7}℃。

(1) 常用的刻线以 1 ℃为间隔，量程范围有 0～100 ℃，0～250 ℃，0～360 ℃等等。

(2) 由多支温差计配套而成，刻度以 0.1 ℃为间隔，每一支量程为 50 ℃或更小些，交叉组成量程范围为 -10～+200 ℃或 +400 ℃等。

(3) 作为量热计或精密控温设备的测温附件，有刻度间隔 0.01 ℃或 0.02 ℃的精密温度计。其量程只有 10 ℃或 15 ℃，只适于室温使用。

(4) 高温水银温度计，用特硬玻璃做管壁，其中充以氮或氩，最高可测至 600 ℃。如以石英制成的，则可测至 750 ℃。

3. 水银温度计的校正

大部分水银温度计为“全浸式”的，使用时应将其完全置于被测体系中，使两者完全达到热平衡。但实际使用中往往作不到这一点，所以在较精密的测量中需作校正。除此之外，还有其他因素也会影响到测量的可靠性，同样需校正。通常引起误差的主要原因和校正方法有：

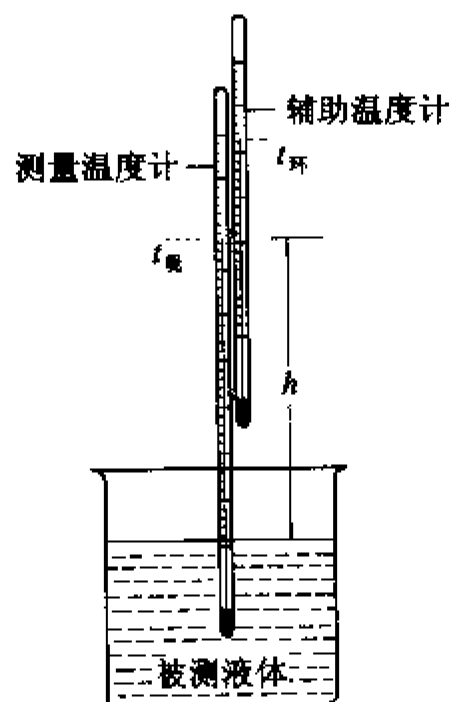
(1) 零点校正。由于水银温度计下端玻璃球的体积可能会有所改变，导致温度读数与真实值不符，因此必须校正零点。对此，可以把温度计与标准温度计进行比较，也可以用纯物质的相变点标定校正。冰水体系是最常使用的一种。

(2) 露茎校正。全浸式水银温度计如有部分露在被测体系之外，则因温度差异必然引起误差。这就必须作露茎校正。其方法如图Ⅳ-1-1 所示。校正值按下式计算：

$$\Delta t_{露} = 1.6 \times 10^{-4} h (t_{观} - t_{环}) \qquad (Ⅳ-1-2)$$

式中系数 1.6×10^{-4} 是水银对玻璃的相对膨胀系数（$℃^{-1}$）；h 为露出于被测体系之外的水银柱长度，称为露茎高度，以温度差值（℃）表示；$t_{观}$ 为测量温度计上的读数；$t_{环}$ 为环境温度，可用一支辅助温度计读出，其水银球应置于测量温度计露茎高度的中部。

(3) 其他因素的校正。使用精密温度计时，读数前须轻轻敲击水银面附近的玻壁以防止水银的粘附。其次，应等温度计和被测体系真正建立热平衡，水银柱面不再变动方能读数。至于变温体系的温度测量往往会造成滞后误差，也应予以校正。其计算较为复杂，可参阅温度测量方面的专著。此外，还应避免太阳光线、热源和高频场等辐射能的干扰。应用实例可参见实验五。

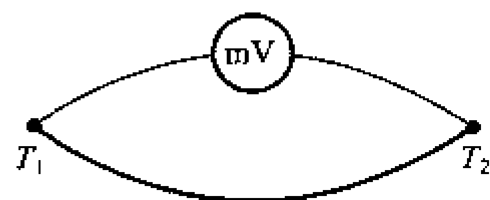


图Ⅳ-1-1 温度计露茎校正示意图

三、热电偶温度计

1. 原理

将两种金属导线构成一闭合回路，如果两个接点的温度不同，就会产生一个电势差，称为温差电势。如在回路中串接一个毫伏表，则可粗略显示该温差电势的量值(图Ⅳ－1－2)。这一对金属导线的组合就称为热电偶温度计，简称热电偶。

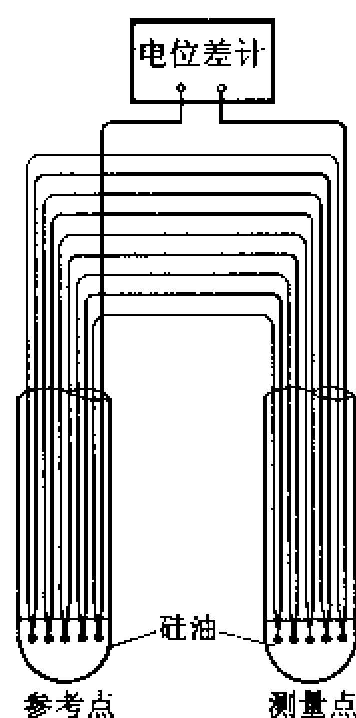


图Ⅳ－1－2 热电偶测温示意图

实验表明，温差电势 E 与两个接点的温度差 ΔT 之间存在函数关系。如其中一个接点的温度恒定不变，则温差电势只与另一个接点的温度有关：$E = f(T)$。通常将其一端置于标准压力 $p^{\ominus}$ 下的冰水共存体系，那么，由温差电势就可直接测出另一端的摄氏温度值。在要求不高的测量中，可用锰铜丝制成冷端补偿电阻。

2. 特点

(1) 灵敏度高。如常用的镍铬－镍硅热电偶的热电系数达 40 $\mu V \cdot ℃^{-1}$，镍铬－考铜的热电系数更高达 70 $\mu V \cdot ℃^{-1}$。用精密的电位差计测量，通常均可达到 0.01 ℃ 的精度。若将热电偶串联组成热电堆(图Ⅳ－1－3)，则其温差电势是单对热电偶电势的加和，灵敏度可达 10^{-4} ℃。



图Ⅳ－1－3 热电堆示意图

(2) 重现性好。热电偶制作条件的不同会引起温差电势的差异。但一支热电偶制作后，经过精密的热处理，其温差电势－温度函数关系的重现性极好。由固定点标定后，可在较长时期内使用。热电偶常被用作温度标准传递过程中的标准量具。

(3) 量程宽。热电偶的量程仅受其材料适用范围的限制。

(4) 非电量变换。温度的自动记录、处理和控制在现代科学实验和工业生产中是非常重要的。这首先要将温度这个非电参量变换为电参量，热电偶就是一种比较理想的温度－电量变换器。

3. 种类

热电偶的种类繁多，各有其优缺点。表Ⅳ－1－2 列出几种国产热电偶的主要技术指标。

表Ⅳ-1-2　几种国产热电偶的主要技术指标

类别	型号	分度号	使用温度/℃		热电势允许偏差*		偶丝直径/mm
			长期	短期			
铂铑10-铂	WRLB	LB-3	1300	1600	0~600 ℃	>600 ℃	ϕ0.4~0.5
					±2.4 ℃	±0.4%t	
铂铑30-铂铑6	WRLL	LL-2	1600	1800	0~600 ℃	>600 ℃	ϕ0.5
					±3 ℃	±0.5%t	
镍铬-镍硅	WREU	EU-2	1000	1300	0~400 ℃	>600 ℃	ϕ0.5~2.5
					±4 ℃	±0.75%t	
镍铬-考铜	WREA	EA-2	600	800	0~400 ℃	>600 ℃	ϕ0.5~2
					±4 ℃	±1%t	

* t 为实测温度值,单位:℃。

除此之外,套有柔性不锈钢管的各种铠装热电偶也已普及。管内装有 $\phi \leqslant 0.5$ mm 的热电偶丝,用熔融氧化镁绝缘。外径可细到 $\phi = 1$ mm。长度可按需要自行截取,剥去铠装使热偶丝露出,绞合后焊接即可。

4. 实验室制作(可参阅实验六)

5. 测量

热电偶的测量精度受测量温差电势的仪表所制约。直流毫伏表是一种最简便的测温二次仪表,可将表盘刻度直接标成温度读数。该方法精度较差,通常为±2 ℃左右。使用时整个测量回路中总的电阻值应保持不变。最好是对每支热电偶及其所匹配的毫伏表作校正。

数字电压表量程选择范围可达3~6个数量级。它可以自动采样,并能将电压数据的模量值变换为二进位值输出。数据可输入计算机,便于与其他测试数据综合处理或反馈以控制操作系统。数字电压表的测试精度虽然很高,但它的绝对测量值需作标定。

温差电势的经典测量方式是使用电位差计以补偿法测量其绝对值。有关电位差计的基本原理和使用方法可参见仪器六和技术第二章的有关章节。

6. 标定和校正

热电偶的温差电势 E 与温度值 T 之间关系的标定,一般不是按内插公式进行计算,而是采用实验方法以列表或工作曲线形式表示。标定时通常以水的冰点作参考温度,再根据所需工作范围选择附录五表Ⅴ-5-7、表Ⅴ-5-8所列的某些固定点进行标定。测量时应确保热电偶两端处于各自的热平衡状态。标定后的热电偶通称为标准热电偶。

工作热电偶常以标准热电偶校正。通常是将它和标准热电偶一起放在某一恒温介质中,逐步改变恒温介质的温度,在热平衡状态下测量一系列温度下的温差电势,做成工作曲线。

商品型热电偶制作工艺统一,在精度要求不很高的情况下可以由附录Ⅴ-5-18至Ⅴ-5-20的温差电势-温度换算表查出。有些较好的热电偶还附有该热电偶的校正数据。

四、其他测温温度计

1. 金属电阻温度计

利用测温材料的电阻随温度变化的特性制成的温度计称电阻温度计。它们与热电偶一样可用于温度的电量转换。在各种纯金属中,铂、铜和镍是制造电阻温度计最合适的材料。其中,铂的熔点高、易于提纯、在氧化性介质中很稳定。它的热容极小,对温度变化响应极快,而且有良好的重现性。所以,规定将铂电阻温度计定为 13.81～903.89 K(－259.34～630.74 ℃)温度范围内,体现国际实用温标的标准温度计。

电阻温度计在低温和中温区的测温性能优于热电偶。实用的铂电阻温度计通常有两种规格,其主要技术指标见表Ⅳ－1－3。表中还列有商品型的铜电阻温度计的规格、型号。附录五表Ⅴ－5－21 附有这两种商品型铂电阻温度计的电阻值与温度关系表。

表Ⅳ－1－3　电阻温度计的主要技术数据

热电阻种类	型号	分度号	0 ℃时电阻值 R_0/Ω 及其允差	100 ℃时的电阻值与 0 ℃时的电阻值之比 R_{100}/R_0 及其允差	长期使用温度/℃	分度表的允差 Δt/℃	
铂热电阻	WZB	BA₁(Pt－46)	46±0.046	1.391±0.001	－200～500	－200～0	0～500
		BA₂(Pt－100)	100±0.1			$\pm(0.3+6\times10^{-3}\|t\|^{*})$	$\pm(0.3+4.5\times10^{-3}\|t\|^{*})$
铜热电阻	WZG	G	53±0.053	1.425±0.002	－50～150	$\pm(0.3+6\times10^{-3}\|t\|^{*})$	

* $|t|$ 为测得的摄氏温度绝对值。

由于铂电阻的阻值变化每℃大约只有 0.4%,因此应使用高精度的测量仪表。测量回路内电阻、接点的寄生温差电动势以及测量电流引起铂电阻的焦耳热等问题都应尽可能消除。电阻温度计的标定方法与热电偶相同。

2. 石英频率温度计

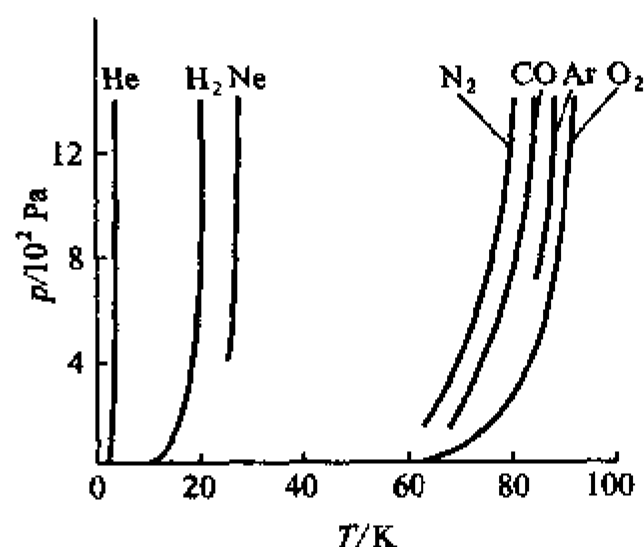
利用石英晶体的共振频率作为频率标准时,通常要选择其温度系数最小的切割晶面。而石英温度计是利用共振频率与温度关系最大的晶面制成测温元件,以振荡器测量晶体的共振频率。这种晶体振动频率与温度近似于线性函数关系,可用于测定－80～＋250 ℃范围内的温度,其测量精度可达到 0.05 ℃。有的产品可在－20～＋120 ℃范围内调节,测温量程为 10 ℃,这时测量准确度可达 0.001 ℃

3. 蒸气压低温温度计

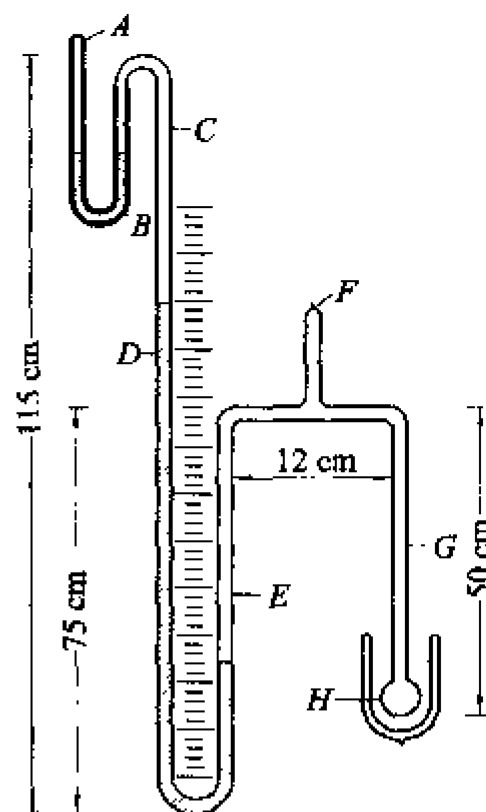
液体的蒸气压是温度的函数。图Ⅳ－1－4 为低温下七种气体的饱和蒸气压与温度的关系曲线。如以蒸气压测量来计算温度,其精度很高。图Ⅳ－1－5 就是根据这一原理设计的氧气压力温度计。它常被用于测定液氮的温度,因而也就可以算出该液氮的饱和蒸气压。

氧压温度计的制作步骤如下:由 F 将适量纯净水银注入 $D-E$ 管中。在 A 端焊接上真空三通,抽真空并熔封之。将压力计缓慢向 D 侧倾斜,使一部分水银经 C 流入 B 管,再将压力计复

位，这样可在 C 处获得极高的真空度。在 F 端也接上真空三通活塞，对 E、G 管抽真空，充入纯净、干燥的氧气。再反复抽真空、充氧气 3～5 次。最后充入氧气，使其在室温下管内的压力达到 1.07×10^5 Pa 左右。关闭三通活塞，用液氮将小球 H 冷却，熔封 F 端。



图Ⅳ-1-4　气体饱和蒸气压与温度的关系



图Ⅳ-1-5　氧压温度计示意图

测量时，将小球连同部分 G 管浸于被测介质中，此时管内部分氧气凝聚成液态，空间被饱和的氧气所充满。D、E 管中水银柱高度差即为被测介质温度下氧的饱和蒸气压。附录五表Ⅴ-5-11 列有 77～84 K（-196.15～-189.15 ℃）范围内氧、氮的饱和蒸气压与温度的对应数据。

蒸气压低温温度计体积较大，达到热平衡需时较长。其主要缺点是每种工作物质都只能测量略低于其正常沸点的一个较小量程。

4．光学高温计（或称辐射式温度计）

对较高温度下的被测物体，可利用光辐射进行测量。测温上限可达 2000 ℃以上。尽管在 2000 K 以至更高温度下，光学高温计是惟一可行的测温方法，但其误差一般较大。在热化学测量中使用不多。

五、温差测量温度计

对于一个热效应，体系温度差的精确测量往往比准确测定体系温度本身更加重要。这里介绍几种常用的温差测量温度计。

1．贝克曼（Beckmann）温度计

刻度 0.01 ℃，量程仅为 5～6 ℃，但其使用温度可根据需要在 -5 ℃～+120 ℃范围内调节。在早期的实验中应用的较多，但现在已逐渐被数字式温差测量仪所替代。

2．石英频率温差计

前述石英频率温度计，如用两个探头就可作为温差测量。在外界温度变化不大时，以精度较高的振荡器作为标准，其分辨率可达 10^{-4} ℃。

3. 半导体热敏电阻温度计

半导体材料的电阻具有很大的温度系数。其电阻值随温度上升而呈指数下降。常用的有金属氧化物、锗、碳等材料。一块重 0.2 mg,体积不过 0.03 mm^3 的半导体就可以构成一个热敏元件,而且其温度响应可以快到 0.1 s。这些特性对于小型监测仪器的设计来说当然是很有意义的。

半导体热敏电阻的最大缺点是产品技术数据难以控制,而且每个电阻的阻值因老化还会逐渐有所改变,需要经常标定。另一方面,热敏电阻大都不适于在较高温度下使用。在实际测量中,与金属电阻温度计一样可用于温度的电量转换,有着同样的误差来源。

在使用精密电位差计或电桥进行测量时,分辨率可达 $10^{-4}\sim10^{-5}$℃。经标定后,很适用于温差测量。

4. 数字式温差测量仪

参见仪器三的有关章节。

Ⅳ. 量热方法

"量热"通常包括物质计量和热量测定两大部分。热效应大小与参比态以及体系本身的压力、温度、体积等状态有关。所以,热量的测定必须标明各种有关参数,以便于比较。在条件允许时,应尽可能在标准状态或某一特定状态下进行测定。

热量计,原称量热计,可按其测量原理分为补偿式和温差式两大类;按工作方式又可分为绝热、恒温和环境恒温三种。

一、热量计的测量原理

1. 补偿式量热

将研究体系置于热量计中,热效应势将引起体系温度的变化,而补偿式量热方法将以热流形式及时、连续地予以补偿,使体系温度得以保持恒定。利用相变潜热和电－热或电－致冷效应是常用的两种方法。

(1) 相变补偿量热方法。设将一反应体系置于冰水浴中,其热效应将使部分冰融化或使部分水凝固。已知冰的单位质量融化焓,只要测得冰水转变的质量,就可求得热效应的数值。这是一种最简单的冰热量计,这类热量计简单易行,灵敏度和准确度都较高,热损失小。然而,热效应是处于相变温度这一特定条件下发生的。这既为确定热效应的环境温度提供了精确的数据,但也限制了这类热量计的使用范围。表Ⅳ－1－4 列出了几种较常见的相变体系及其特定温度值。

(2) 电效应补偿量热原理。对于一个吸热的化学或物理变化过程,可将体系置于一液体介质中,利用电热效应对其补偿,使介质温度保持恒定。这类热量计的工作原理与恒温水浴相似:由测温系统将测得值与设定值比较后,反馈给控制系统。其不同点在于,加热器所消耗的电功可由电压 U、电流 I 和时间 t 的精确测定求得。如不考虑体系的介质与外界的热交换,则该变化过程的焓变 ΔH 为:

$$\Delta H = Q_p = \int U(t)\cdot I(t)\cdot \mathrm{d}t \qquad (\text{Ⅳ}-1-3)$$

表Ⅳ-1-4 若干中低温相变体系的相变温度和相变热*

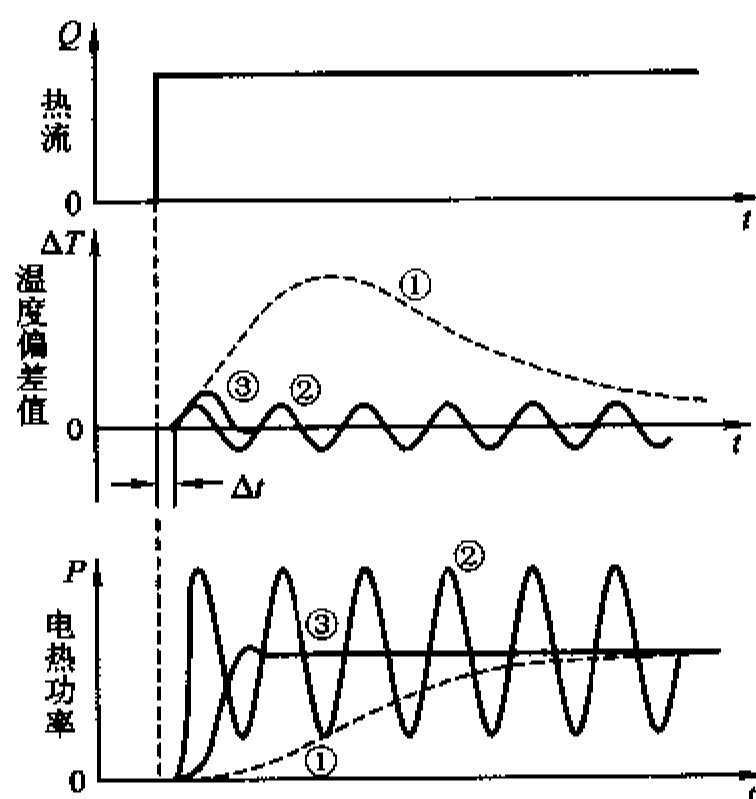
相平衡体系	相变温度		相变热 $J \cdot g^{-1}$	外界压力 Pa
	T/K	t/℃		
氮,液-气	77.35	195.80	199	10^5
干冰/丙酮,固-气	194.7	-78.5		1.01325×10^5
氨,液-气	240.0	-33.0	1370	10^5
水,固-液	273.15	0	333.7	1.01325×10^5
二苯醚,固-液	300.1	26.9		1.01325×10^5
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$,固-固-液**	305.53	32.38		1.01325×10^5
丙酮,液-气	329.30	56.15		1.01325×10^5
水,液-气	373.15	100.0	2356	10^5

* 还可参见附录五表Ⅴ-5-7和表Ⅴ-5-8。

** $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2SO_4 \cdot H_2O - NaSO_4/H_2O$。

显然,介质温度可根据需要予以设定,温度波动情况可用高灵敏度的温差温度计显示。电量的测量精度远高于温度的测量。只要介质恒温良好,焓变的测得值就可靠。至于介质与外界的热交换,介质搅拌所产生的热量以及其他干扰因素都可以通过空白实验予以校正。

电子控制系统的设计及操作参数的选择将直接影响到温度恒定的情况,即控温品种是否良好。图Ⅳ-1-6表示流向样品的热流、温度控制系统的温度波动及电热功率随时间变化的情况。图中 Δt 为信号反馈的时间常数。曲线①为漂移型,曲线②为振荡型,曲线③为非周期性变化的较理想状况。



图Ⅳ-1-6 反馈控制系统对吸热效应补偿的品质

对于放热效应就必须使用电致冷元件,利用帕提尔(Peltier)效应来补偿。在两种不同金属

组成的回路上通以一定的电流，双金属的接点上将分别形成冷端和热端。帕提尔功率在两端的分配比例与电流大小有关。两端功率相等时的回路电流为 I_0。在某一小于 I_0 的工作电流 I 时，其致冷功率为

$$P_{冷} = \eta \cdot I(1 - I/I_0) \qquad (\text{Ⅳ}-1-4)$$

式中 η 称帕提尔系数，它与所用元件材料及工作温度有关。实际上，由于冷热端之间的导热，将使得致冷效率低于计算值。这会给放热效应的测量带来一定系统误差。不过，到目前为止，电冷效应补偿热量计的应用仍为数不多。

2. 温差式量热

热量计中发生的热效应，导致热量计温度变化的情况下，热量的测量可以用不同时间 t 或在不同位置 x_i 测得的温度差来表示：

$$\Delta T = T(t_1) - T(t_2) \qquad (\text{Ⅳ}-1-5)$$

或

$$\Delta T = T(x_1) - T(x_2) \qquad (\text{Ⅳ}-1-6)$$

(1) 时间温差测量方法。实验四所用的氧弹热量计就是根据温度随时间变化的原理设计的。热效应

$$Q_V = C_{计}\Delta T \qquad (\text{Ⅳ}-1-7)$$

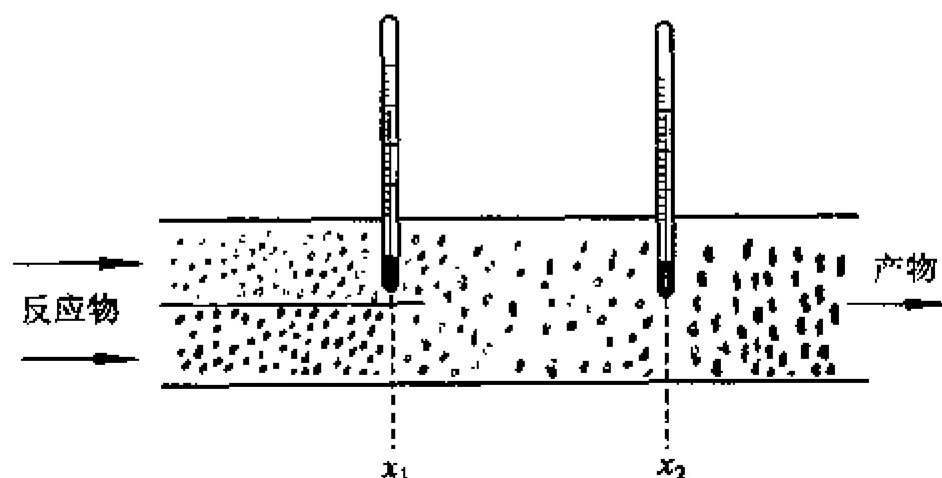
式中 $C_{计}$ 称热量计的热容或热量计水当量，它包括构成热量计的各部件、工作介质以及研究体系本身。$C_{计}$ 与测量时的温度甚至与热效应所造成的温度差 ΔT 有关。同时，热量计与环境水夹套的热交换，即所谓"热漏"，在所难免。因此，$C_{计}$ 必须用已知热效应值的标准物质，或用电能，在相近的实验条件下进行标定，再以雷诺(Reynolds)作图法予以修正。

(2) 位置温差测量方法。体系的热效应以一定的热流形式向热量计或周围环境散热，其间存在着温度梯度。同时测量两个位置的温度 $T(x_1)$ 和 $T(x_2)$，由其温差对时间积分可以测得热量：

$$Q = K \cdot \int \Delta T(t)\mathrm{d}t \qquad (\text{Ⅳ}-1-8)$$

式中的 K 为仪器常数，由标定求得。

图Ⅳ-1-7 为管式液-液反应的流动式热量计的示意图。设处于相同的温度 $T(x_1)$ 的两个反应物连续流入反应管，混合后起反应并伴有热效应。设在 x_2 处其反应已全部完成。一定时间后，反应管与周围环境的热交换关系将处于稳定态，则 ΔT 也将恒定。$\Delta T(x)$ 与反应热成正比，其比例系数也同样须经标定。



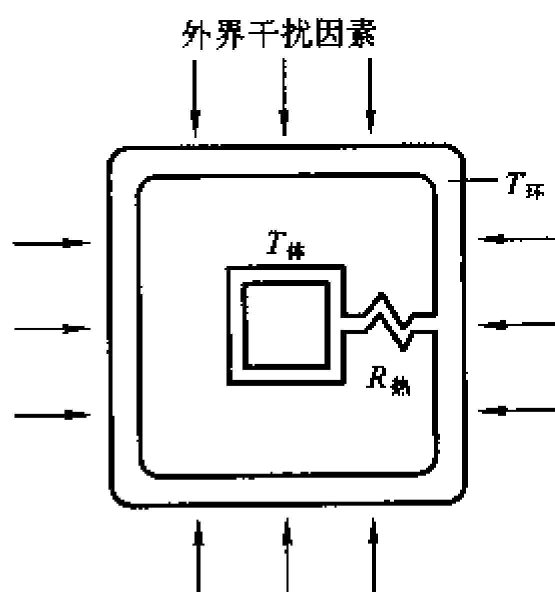
图Ⅳ-1-7 流动式热量计测定反应热示意图

二、热量计的工作方式

1. 恒温式

把体系处于一个热容量很大的恒温环境中，设两者之间的热导率非常大，其间的热阻 $R_{热}$ 趋于零。则体系与环境的热交换可在瞬间完成。这样一来，发生热效应的体系和环境的温度相等，$T_{体} = T_{环} =$ 恒定值。

实际上，环境需用上述相变或电补偿效应予以补偿才有可能抵消体系传导出来的热效应。而热效应的大小恰好可以通过补偿的能量计算出来。在理想条件下，图Ⅳ－1－8 所示体系的体系温度 $T_{体}$ 和环境温度 $T_{环}$ 应不随时间和空间而异。实际测量中，体系、测温元件、介质、加热或冷却元件之间的差异及滞后是必然存在的。所谓“恒温”，只是恒温变化的幅度可以忽略而已。尽管如此，恒温量热在热化学测量中仍占有很重要的地位。



图Ⅳ－1－8　热量计的三种工作方式示意图

1. 恒温：$T_{体} = T_{环} =$ 恒定值，$R_{热} \to 0$；

2. 环境恒温：$T_{体} = f(t)$，$T_{体} =$ 定值，$R_{热} \to$ 有一定值；

3. 绝热：$T_{体} = T_{环} = f(t)$，$R_{热} \to \infty$

2. 环境温度

就是在环境温度恒定的条件下来测量体系温度变化的情况。所谓环境，通常是一个恒温浴、相变浴或金属恒温块。在燃烧热测定实验中所用到的氧弹热量计尽管没有恒温浴，但可认为它是以室温水夹套作为环境的。所以可将其当成环境恒温测量方式的一个例子。以图Ⅳ－1－8 的示意表示，$T_{环}$ 不变，$T_{体}$ 是时间的函数；体系与环境间的热阻有一定值，热交换以合理速率通过热阻进行。热流大小只是环境与体系温度差的函数，实质上则只是 $T_{体}$ 的线性函数。

热的损失，或称“热漏”，在量热实验中往往是引起误差的重要因素。而环境恒温测量方法没有必要将热损失减至最小。关键在于，在一定温差时的热漏情况应有较好的再现性以便通过标定予以校正。当然，热漏过分严重，必将降低热量计的灵敏度，这当然也是不可取的。

热导式热量计是一种较为常见的环境恒温的热量计。体系产生的热效应有一部分 Q_R 通过热阻流向环境，其余的热量 Q_C 将使体系及其容器的温度改变。在该过程的某一时刻，热效应 Q 的功率为：

$$P=\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}Q_C}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}Q_R}{\mathrm{d}t} \tag{Ⅳ-1-9}$$

将热流与电流相比拟，温差相当于电压，则通过热阻 $R_{热}$ 的热传导达到稳态时，热流 $\mathrm{d}Q_R/\mathrm{d}t$ 应为 $\Delta T/R_{热}$，而 $\mathrm{d}Q_C=C_{计}\cdot\mathrm{d}(\Delta T)$，将两者代入(Ⅳ－1－9)式，得

$$P=C_{计}\cdot\frac{\mathrm{d}(\Delta T)}{\mathrm{d}t}+\frac{\Delta T}{R_{热}} \tag{Ⅳ-1-10}$$

式中 $C_{计}$ 为量热容器及其内含物总的有效热容。

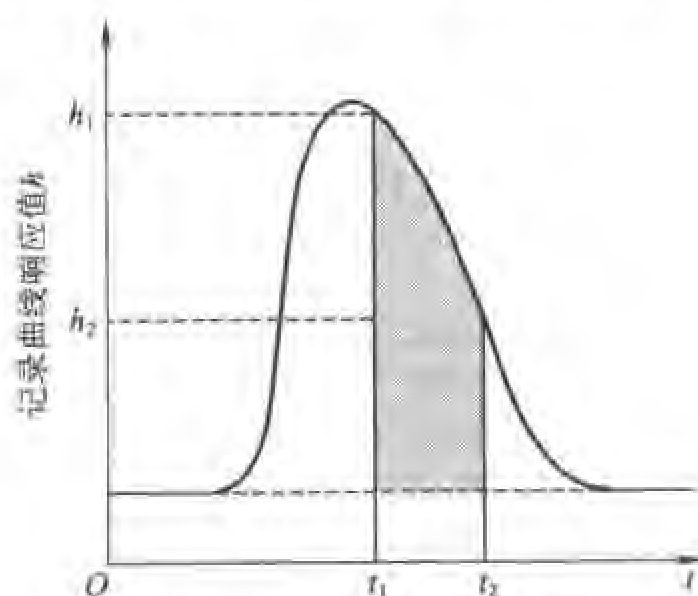
体系与环境之间传导热流的"热阻"可由测量两者温差的热电堆组成。它所输出的温差电动势在记录仪上的响应值 h 与 ΔT 成正比，令其比例常数为 g。式(Ⅳ－1－9)和式(Ⅳ－1－10)合并的积分式为

$$Q=\int_{t_1}^{t_2}P\mathrm{d}t=C_{卡}\int_{T_1}^{T_2}\mathrm{d}(\Delta T)+\frac{1}{R_{热}}\int_{t_1}^{t_2}\Delta T\mathrm{d}t=\frac{C_{卡}}{g}\int_{h_1}^{h_2}\mathrm{d}h+\frac{1}{R_{热}g}\int_{t_1}^{t_2}h\mathrm{d}t \tag{Ⅳ-1-11}$$

设定边界条件就可得到某一段时间内体系产生的热量。由图Ⅳ－1－9 可以看出，若 t_1 和 t_2 分别选定于热效应的前后，h_1 和 h_2 都将在热谱曲线的基线上，$\mathrm{d}h=0$，即式(Ⅳ－1－11)右边的前项为零。结果，热效应计算式变为：

$$Q=\int_{-\infty}^{+\infty}P\mathrm{d}t=\frac{1}{R_{热}g}\int_{-\infty}^{+\infty}h\mathrm{d}t \tag{Ⅳ-1-12}$$

即，整个变化过程的热效应可用热谱曲线下的峰面积来计算。与仪器及操作条件有关的常数 $C_{计}$、$R_{热}$ 及 g 都可借助与测定相近条件下的电能加以精确标定。



图Ⅳ－1－9　热导式热量计记录曲线

3. 绝热

理想的绝热状态意味着被测体系与环境之间无热量交换。要是热效应过程极其迅速，在整个测定中来不及进行热交换；或是体系与环境的隔热十分完善，热阻无限大，这都可达到绝热的目的。显然，这两种方法在实际使用中都难以实现。较为实际可行的一种办法是：让环境温度随体系温度改变，两者始终保持一致，即，$T_{环}=T_{体}=f(t)$。不过，如被测体系与环境的接触面积很大，或体系温度变化过于急剧，则因传热过快或环境补偿滞后，将引起较大误差，一般来说，这

种绝热测量方法宜用于热效应变化较慢的过程。在扫描量热中，热效应 Q 的数值可通过测定用于补偿所消耗的电功来计算。

扫描的量热方式，其基本实验技术与下节所述热分析方法相似。

三、空白、标定及其他

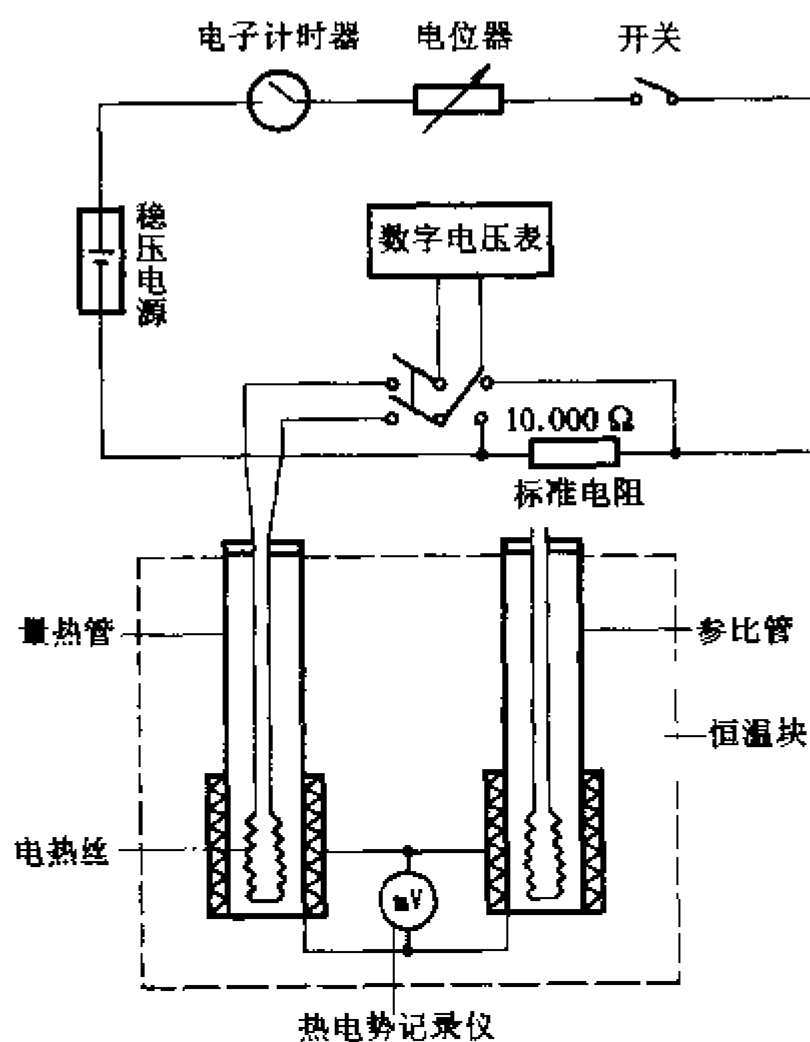
为提高量热测定结果的可靠性，通常可在与实验完全一致的操作条件下做一空白试验，以校正由搅拌、热导和热漏等因素带来的影响。

在较精密的测量中，为避免外界条件波动的影响，常设计一个作为参比的量热容器与测量容器组成双体式结构。参比容器的一切条件都尽可能与体系容器相一致。而热效应的测量是以两者的温度差为基础的。

如前所述，$C_{计}$、$R_{热}$ 和 g 这些仪器常数与各台仪器性能、外界条件以及热效应大小和样品性质本身都有关系，只有通过标定才能精确求得。通常，热效应的大小是通过与另一已知能量定量转化的热效应相比较而求得的，所以，热量计可看成是一个用于比较热效应的工具，已知与未知热效应之间的联系就是仪器常数。实验中常采用已知反应热的化学反应或精确测量的电能作为标定基础。而电补偿恒温和绝热测量方法就是直接以电能来度量热效应。

图Ⅳ－1－10 以电热为例表示电标定工作系统的线路。环境为一恒温金属块，参比管与量热管的热电堆对接输出。稳定的外加电压 U 通过精密数字电压表测量，借助于标准电阻也可以电压形式测得电流强度 I，时间 t 可用电子计时器自动控制。设电热转换效率 100%，根据式(Ⅳ－1－3)即可算出热效应。通过记录仪的响应与电能关系就可求出仪器常数。

电热补偿恒温或绝热，其电热元件置于液态介质的环境中。所消耗电功的记录与温度控制



图Ⅳ－1－10　电标定工作系统示意图

系统相连以记下电压和电流强度随时间变化的情况。通常可用专用微处理机积分求得总的结果。

量热过程能量变化与时间的关系，实质上是该变化过程动力学性质的体现。在仪器的热滞后可以忽略的情况下，一条完整的热化学曲线不仅给出了一定时间内热效应大小的数值 Q，同时还反映该变化过程的动力学特性。无论是上面谈到的等温方法或是下一节将要讨论的非等温方法，都可以测定不同体系（如气相反应、溶液反应和固相反应）的反应动力学参数。这种热动力学研究方法在科学和技术中的应用，近年来已取得较快的发展。

Ⅴ．热分析方法[6,7]

一、概述

熔融、升华或晶型转变以及化学反应等变化过程总是要吸热或放热的。这些物理变化和某些化学变化往往只需提高样品温度就可以发生。伴随这种变化过程的热效应与时间或温度成函数关系，这是差热分析和差示扫描量热法的基础。利用这些热分析方法还可以测定固体样品的热容、纯度以及提供绘制相图的资料和动力学数据。

国际热分析联合会对热分析作了下述定义：在程序控制温度的条件下，测量物质的物理性质与温度之间的关系的一类技术。此处只讨论程序升温时物质的焓变与温度的关系。至于程序降温或其他控温形式以及升温时其他物理性质的变化及测量这里不拟涉及。

选取一种对热稳定的物质作为参比物，将其与欲研究的样品一同置于加热炉内，以一定速率 β 使参比物的温度升高：

$$T = T_0 + \beta \mathrm{d}t \qquad (\text{Ⅳ} - 1 - 13)$$

当体系达到一定温度时，试样发生变化，其伴随的热效应使得体系温度偏离控制程序。放热过程体系的热焓减少，$\Delta H<0$，样品温度将偏高；相反，吸热过程体系的 $\Delta H>0$，样品温度偏低。研究样品与惰性参比物的温度差与时间或温度关系的技术称为差热分析（DTA）。如以电能对 ΔH 进行补偿，通过样品和惰性参比物在相同温度下所需热流的差值来测定这些过程的焓变化，则称为功率补偿型差示（或称差动）扫描量热技术（DSC 或 DPSC）。根据补偿的电功率 P 可以求算热流差：

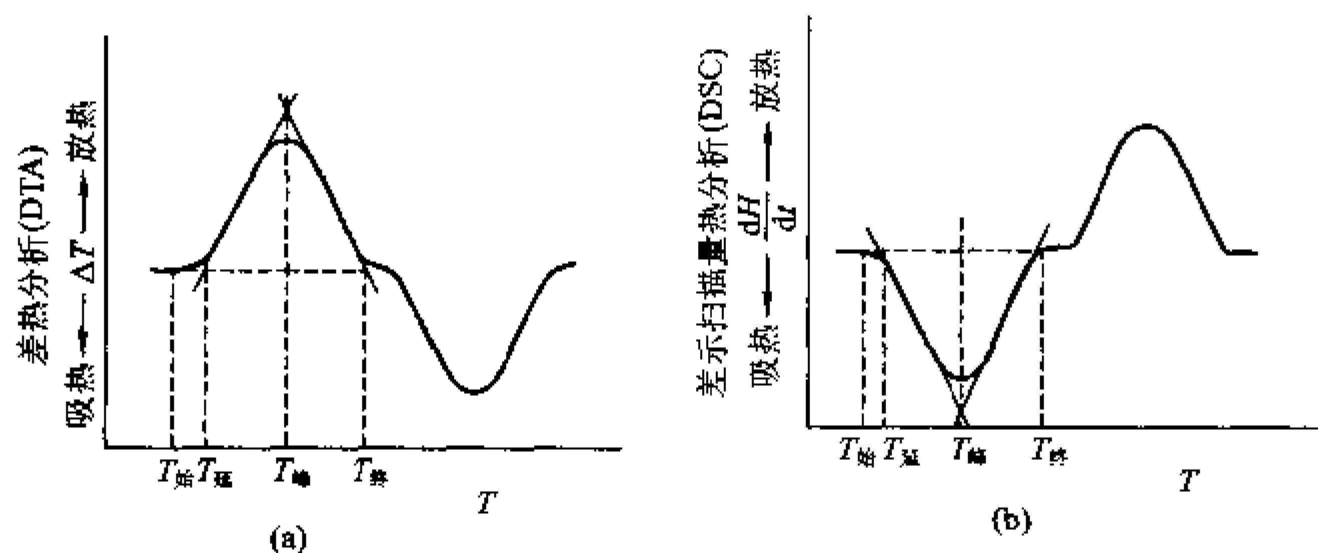
$$P = \frac{\mathrm{d}Q_{样}}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}Q_{参}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} \qquad (\text{Ⅳ} - 1 - 14)$$

样品与参比物之间的热流之差等于单位时间内样品的焓变。按照惯例，在 DTA 曲线上，放热效应使样品温度高于参比物，以向上的峰表示；DSC 曲线则因其热焓减小而以峰顶向下表示，如图Ⅳ－1－11 所示。

图中 $T_{始}$ 表示热效应开始，曲线偏离基线，该温度称为起始温度；$T_{峰}$ 为峰顶温度，不对称峰的峰顶位置由两侧最大斜率外延交点决定；$T_{终}$ 表示过程的结束，称终止温度。然而，国际热分析联合会规定，用峰前缘上斜率最大的一点作切线与外延基线的交点 $T_{延}$ 作为表征某一特定变化过程的温度，并将 T_e 命名为外延起始温度。实验证明，$T_{延}$ 受操作条件影响最小，它与其他方法求得的结果也较一致。

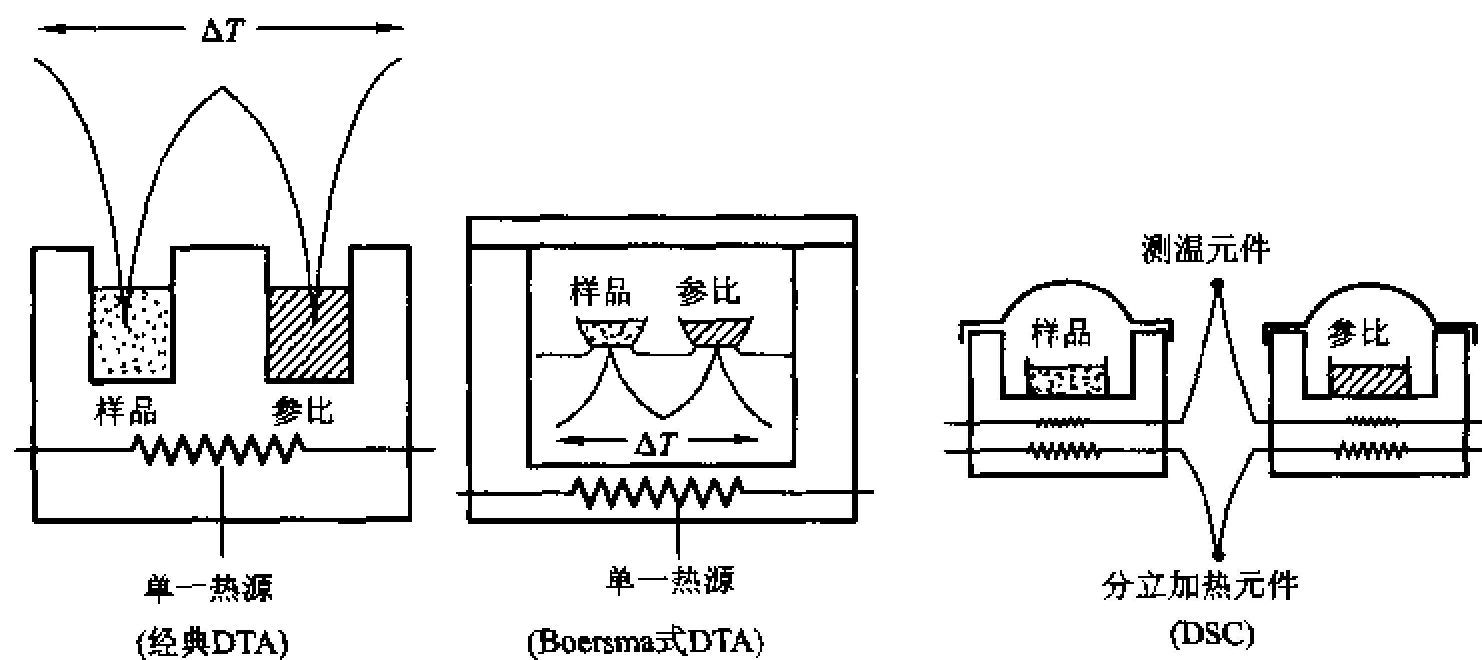
二、热分析仪器基本原理

图Ⅳ－1－12 表示 DTA 和 DSC 工作原理的基本情况。经典 DTA 常用一金属块作为样品保持器以确保样品和参比物处于相同的加热条件下。Boersma 式 DTA 对样品容器作了改进，对

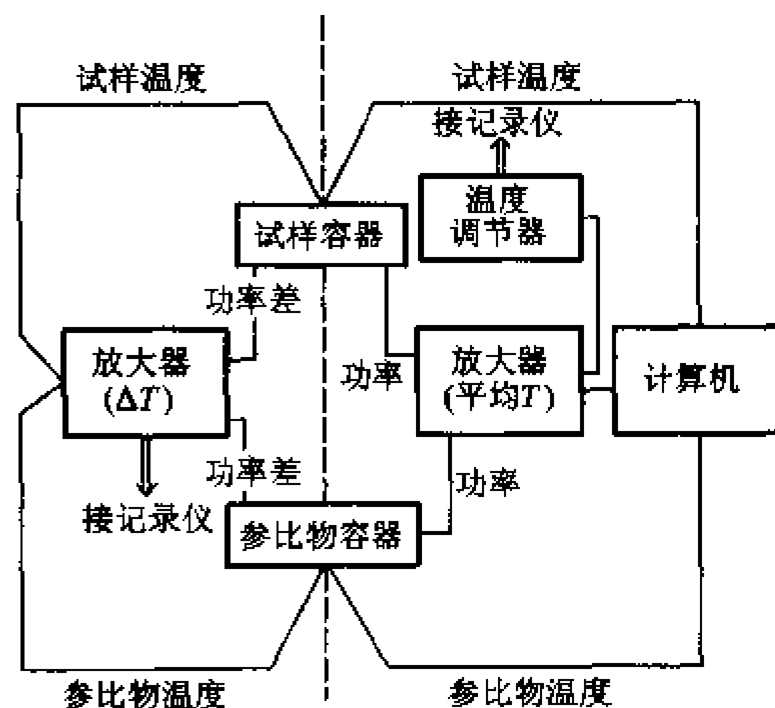


图Ⅳ－1－11　热分析曲线示意图

定量测定有所改善。DSC的主要特点是试样和参比物分别各有独立的加热元件和测温元件，并由两个系统进行监控。其中一个用于控制升温速率，另一个用于补偿试样和惰性参比物之间的温差。工作框图见图Ⅳ－1－13。为了提高灵敏度，DSC所用样品容器与电热丝紧密接触。但



图Ⅳ－1－12　三种热分析仪示意图



图Ⅳ－1－13　功率补偿型DSC控制线路图

由于制造技术上的问题，目前最高使用温度只能达到 1200 ℃。DTA 则一般可用到 1600 ℃ 的高温，最高可达 2400 ℃。热分析技术已广泛用于石油产品、高聚物、金属、络合物、液晶、生物体系及医药等有机和无机化合物，它们已成为研究有关问题的有力工具。但从 DSC 得到的实验数据比从 DTA 得到的更为定量，并更易于作理论解释。

三、主要影响因素

热分析是一种动态技术，许多因素会对所得曲线有较明显影响。实验条件的变化，不仅会改变峰的温度，有时甚至连峰型及峰的个数都会有所不同。因此，热分析必须严格控制实验条件，而且还应详细标明。

1．温度的标定

热分析曲线是以温度作为变量的。为了正确表示变化过程的温度，必须对仪器标示的温度值加以标定。国际热分析联合会的标准委员会确定了 14 种标准物质作为热分析仪的温度标定。数据见表Ⅳ－1－5。标定方法为，按所需温度范围，选取若干标准物质，测定其熔点或晶形转变点的外延起始温度 T_e。作出仪器的温度校正曲线，根据曲线以校正对应的观察温度 $T_{观}$。

2．仪器方面的因素　诸如加热炉的形状和尺寸；样品皿或支架的材料、大小和几何形状以及记录仪的响应和走纸速度等等对热分析结果都有影响。

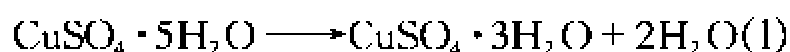
表Ⅳ－1－5　热分析仪温度标定用的标准物质

相平衡体系	相变点* /℃	DTA 平均值	
		T_e/℃	T_p/℃
环己烷，固－液	−86.9	−86.1	−81.5
1,2－二氯乙烷，固－液	−35.6	−35.8	−31.5
二苯醚，固－液	26.9	25.4	28.7
邻－联三苯，固－液	56.2	55.0	57.9
KNO_3，固－固	127.7	128	135
In，固－液	156.6	154	159
Sn，固－液	231.9	230	237
$KClO_4$，固－固	299.5	299	309
Ag_2SO_4，固－固	430	424	433
SiO_2（石英），固－固	573	571	574
K_2SO_4，固－固	583	582	588
K_2CrO_4，固－固	665	665	673
$BaCO_3$，固－固	810	808	819
$SrCO_3$，固－固	925	928	938

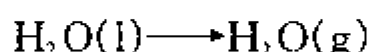
* 标准压力 $p^{\ominus}$ 时。

3. 实验条件对热分析曲线的影响

(1) 升温速率。一般来说,升温速率增大,一个热效应峰的起始、峰顶及终止温度都会有不同程度偏高;峰的形状尖锐,峰面积也可能略为增大。升温速率还会对峰的检测灵敏度、相邻峰的分辨率有所影响。以 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的脱水为例,其受热过程可解释为:



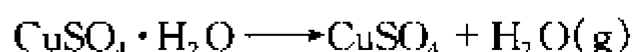
$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \longrightarrow CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O(l)$$



$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$$

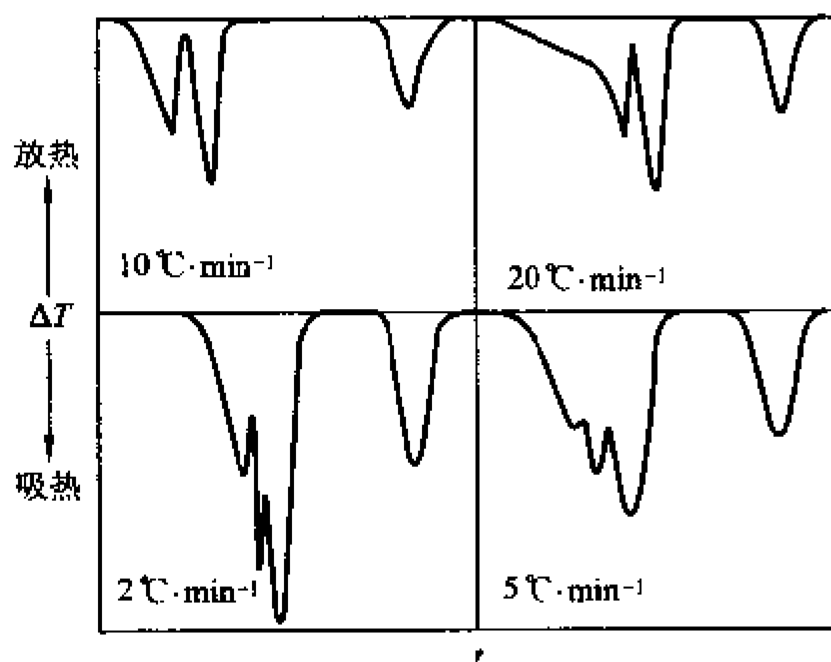


$$CuSO_4 \cdot 3H_2O \longrightarrow CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O(g)$$



$$CuSO_4 \cdot H_2O \longrightarrow CuSO_4 + H_2O(g)$$

在其他条件相同的情况下,不同升温速率对其DTA曲线的影响可见图Ⅳ-1-14。通常,低升温速率有利于改善分辨率。但本例的脱水起于大约90 ℃,其后液态水汽化。在低升温速率时,这两个步骤同时完成,反倒使分辨率降低。当然,如果升温速率再继续提高到32 ℃·min^{-1}乃至64 ℃·min^{-1},可以看到相邻峰的分辨率确实又会变差。



图Ⅳ-1-14 不同升温速率条件下,$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 脱水过程的DTA曲线(静态空气,50 mg样品)

(2) 炉内气氛。静止或流动的氧化性、还原性、惰性气氛以及真空状态对某些DTA或DSC曲线有明显影响。这主要与化学反应或化学平衡有关。例如草酸钙吸热分解生成的CO,在氧化性气氛中会燃烧,在曲线上将出现一个较大的放热峰将原来的吸热峰完全掩盖。又如,碳酸盐的分解产物 CO_2 如被气流或真空泵带走,将会导致分解吸热峰向较低温度方向移动。

(3) 热电偶位置。DTA所用样品较多,热电偶又是直接在样品中。如热电偶位置偏离中心或浮于样品表层上,显示的温度往往会偏高。

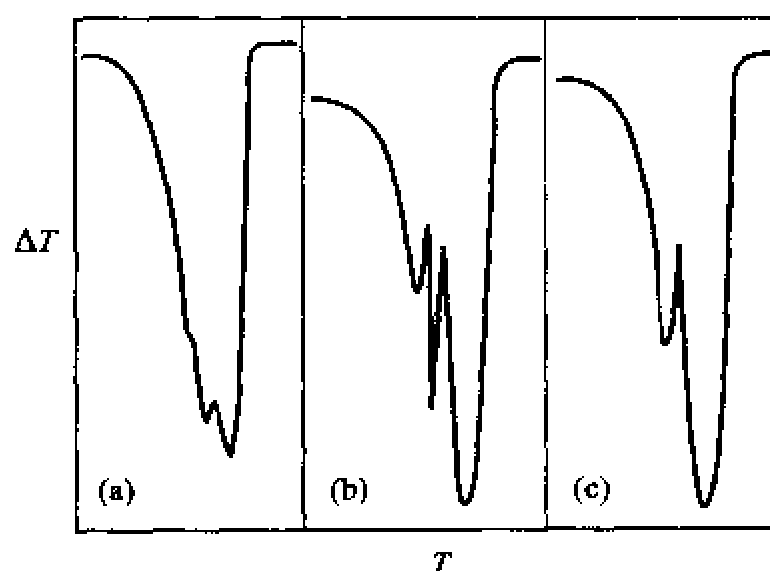
4. 试样的处理

试样的热导性能以及气体在样品中的扩散性质都将改变热分解曲线的形状[8,9]。

(1) 样品用量。用量多,测定灵敏度提高,结果的偶然误差也将减少;用量少,样品基本上处于相同的温度和气氛条件下,均一性较好。正常情况下,用量过多往往使样品存在温度梯度,导

致峰形扩大、分辨率下降。

(2) 样品粒度。较大的颗粒峰形较宽、分辨率也差些，特别是受扩散控制的反应过程与样品粒度关系更为明显。还以上述 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 脱去 4 个水分子的过程为例：大颗粒表面上的分子先脱去两个水分子，这些水的蒸发将与内部分子的脱水同时发生。另一方面，脱离晶体的水分子从内部往表面扩散又需要一定时间，所以，两个峰就会相重合。过细的颗粒，表面积很大，脱结晶水的反应温度都会下降。结果，第二个峰与第三个峰重合。所以，对于一个未知样品，必须尝试各种不同的操作条件。总的说来，颗粒必须均匀，而且以大约 200 目的细颗粒为宜。DTA 曲线见图Ⅳ－1－15。



图Ⅳ－1－15 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 在氮气气氛中脱 4 个水分子的 DTA 曲线（$\beta = 10℃ \cdot min^{-1}$）
(a) 14～18 目，(b) 52～72 目，(c) 72～100 目(英制)

(3) 装填情况。DTA 所用样品较多，样品装填不均易引起导热及温度的差异，曲线将会出现一些无法解释的小峰，主峰的位置也会移位。

(4) 稀释剂的影响。为防止样品烧结，或为了改善样品的导热、透气性质、改善基线等情况，有时在样品中加入参比物或其他热惰性材料作为稀释剂。

5. 操作参数

表Ⅳ－1－6 总结了热分析的一些主要操作参数供参考。实际上，许多条件因样品而异。最好是在正式测定之前能对每一种参数都细加考虑，先尝试而后再选定最佳条件。

表Ⅳ－1－6 热分析主要操作参数选择参考表

主要参数	欲获得较佳分辨率	欲获得较佳灵敏度
样品粒度	宜小	宜大
样品保持器	金属恒温块	分别小容器
气氛	H_2、He 等	真空
升温速率	宜慢	宜快

四、热焓的测定

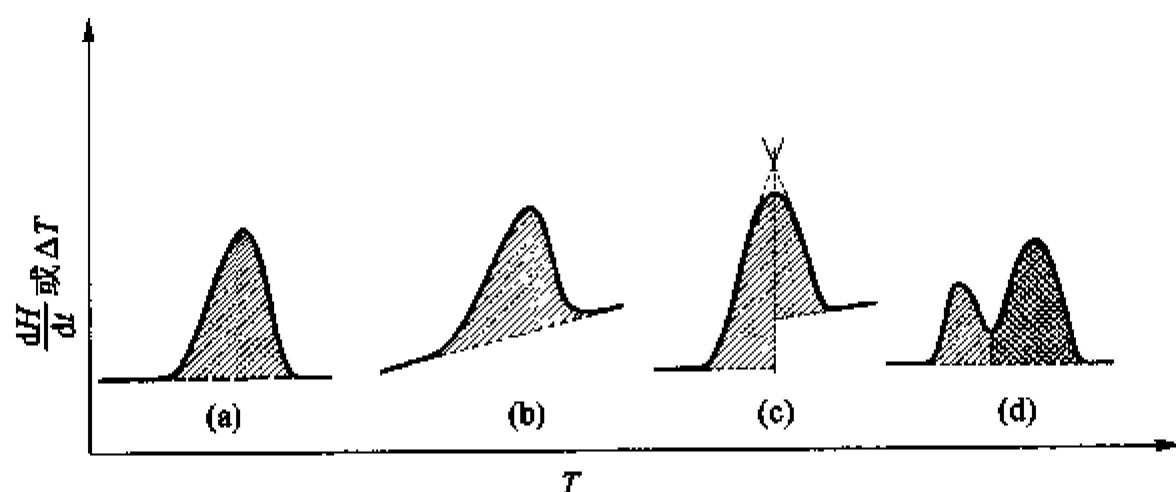
在精心选择实验条件之后，可从 DTA 或 DSC 曲线的峰面积来测量热效应值的大小。其计算式为：

$$\Delta H = \frac{K \cdot A}{m} \qquad (\text{IV}-1-15)$$

式中 m 为样品的质量，K 是仪器系数，A 为曲线的峰面积。必须指出，将 DTA 曲线的峰面积转换成热量关系的因素较为复杂，故在定量测量方面，DSC 的精度高于 DTA。

1．峰面积的表示

DSC 直接记录的是热流量随时间变化的曲线。该曲线与基线所构成的峰面积与热焓成正比。如不考虑比热以及样品不均匀性等因素的影响，DTA 曲线的峰面积同样也与热效应大小成正比。所以，在不同情况下正确求算峰面积是颇为关键的工作。图Ⅳ－1－16 表示四种较常见峰面积的确定方法。图中(a)面积容易求算，(b)和(c)通常是由于样品在变化过程中热容改变而引起的。对于(b)，可采用基线连接以构成峰面积；而(c)基线的漂移表示产物的热容与原样品明显不同，因此常将峰面积分成两部分加和。(d) 系分辨情况不够理想的两个相邻峰，在两峰面积相差不大的情况下，可以按峰谷为界线分别计算。原则确定后，可采用求积仪、剪纸称重法或用计算机处理确定。计算机对(a)和(b)的处理可得到非常精确的结果，至于后两种图形就和程序的设计及参数的设定有关，应谨慎处理。



图Ⅳ－1－16　热分析曲线峰面积的确定

2．仪器系数

与上节量热方法所述一样，仪器系数可通过测定已知热效应物质的方法来求得。必须指出，尽管 DSC 的定量精度较高，但其仪器常数 K 在一定程度上与温度有关。因此，有必要使用多种标定物质在若干温度下测定仪器常数。通常，在低于 750 ℃ 的温度区间，大多以 DSC 方法测定其焓变。在 750 ℃ 以上则用 DTA 方法测定。

为了正确求出各个温度区间的仪器系数，表Ⅳ－1－7 列出国际热分析联合会推荐作为量热校正的标准物质，计 14 种共 17 个转变温度。

有关动力学方面的研究已派生出了热化学的一个分支——热动力学，文后所列专著[6,7]均有章节论述。

表Ⅳ-1-7　DSC量热校正的标准物质

化合物	温度/℃	转变	ΔH/kJ·mol⁻¹	平均标准偏差		性质
				±kJ·mol⁻¹	±%	
H_2O	0	m.p.	6.03	0.12	2.0	
AgI	149	p.t.	6.56	0.05	0.7	Ⅰ
In	157	m.p.	3.26	0.02	0.6	
$RbNO_3$	166	p.t.	3.87	0.02	0.6	
$AgNO_3$	168	p.t.	2.27	0.01	0.3	Ⅰ
$AgNO_3$	211	m.p.	12.13	0.08	0.7	Ⅰ
$RbNO_3$	225	m.p.	3.19	0.01	0.4	
Sn	232	m.p.	7.19	0.03	0.4	
Bi	272	m.p.	11.09	0.12	1.1	
$RbNO_3$	285	p.t.	1.29	0.01	0.5	
$NaNO_3$	306	m.p.	15.75	0.11	0.7	Ⅰ
Pb	327	m.p.	4.79	0.07	1.4	
Zn	419	m.p.	7.10	0.04	0.6	
$AgSO_4$	426	p.t.	15.90	0.16	1.0	Ⅰ
CsCl	476	p.t.	2.90	0.03	1.0	
$LiSO_4$	576	p.t.	24.46	0.07	0.3	Ⅱ
K_2CrO_4	668	p.t.	6.79	0.10	1.5	Ⅲ

注：m.p.——熔点；p.t.——多晶转变；Ⅰ——易分解；Ⅱ——具有吸湿性；Ⅲ——基线校正困难。

Ⅵ. 固体恒压热容的测定

热容数据在理论和实际上都有重要意义。热容数值不仅与过程有关，而且也与温度有关能斯特(Nernst)曾设计绝热真空热量计，逐点精确测量热容与温度的函数关系。他还利用所测得的大量固体热容数据验证了热定理。

现代的自动低温绝热热容热量计就是在能斯特工作的基础上发展起来的。其基本方法是，在样品管的电阻丝上输入恒定的电功率 UI。记录温度 T 对时间 t 的关系曲线，由曲线上任意温度下的 $\mathrm{d}t/\mathrm{d}T$ 值，计算相应的热容：

$$C_p = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_p = UI\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T} \qquad (Ⅳ-1-16)$$

这个方法通常用于测定低温下的热容。虽然它最高也可用到1700 K，不过，373 K以上的固体热容常用高温跌落式量热计测定。

热分析方法也可用于测定热容。尽管其测量精度较差，但由于操作较方便，使用范围较广，故常被采用。

当物质样品的温度以线性增长时，流入样品的热流与样品的瞬时热容成正比：

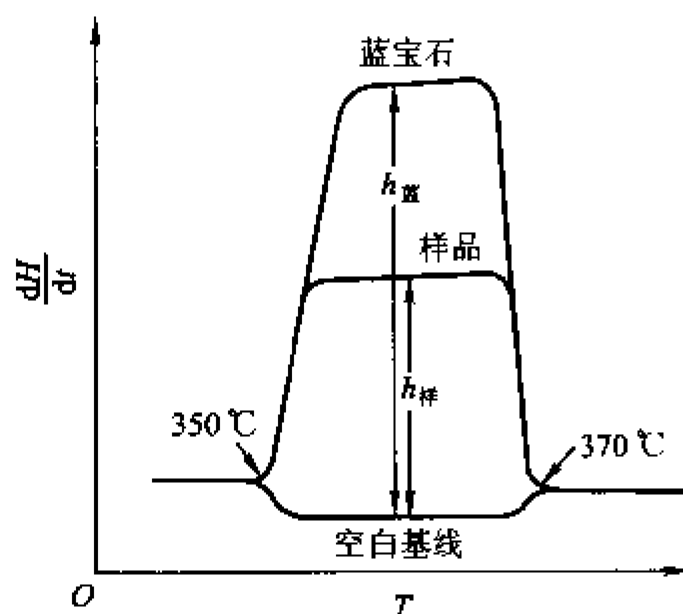
$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = C_p\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \qquad (Ⅳ-1-17)$$

由于实验测得的 $\mathrm{d}H/\mathrm{d}t$ 和 $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ 数据有着一定误差，所以并不直接由上式求得 C_p 值。通常用已知质量和热容的标准物质(如蓝宝石)与样品在同样条件下作比较，就能得到样品的热容随温

度变化的函数关系。所得热容的精度可达0.3%。测定方法简介如下:将两个空的铝质样品皿分别放在样品支架和参比支架上,在较低温度先记录一条恒温基线。然后程序升温扫描测定温区,停止温度扫描,再记录较高温度时的另一段恒温基线。如图Ⅳ-1-17中为350 ℃基线、空白基线和370 ℃基线。再用该样品皿依次测定已知质量 m 的样品和蓝宝石,在相同条件下分别测得其DSC曲线。根据同一温度下两曲线的高度 $h_{样}$ 和 $h_{蓝}$ 可求得样品和蓝宝石热容的比值如下:

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=mC_p\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \tag{Ⅳ-1-18}$$

$$C_{p样}=C_{p蓝}\cdot\frac{h_{样}}{h_{蓝}}\cdot\frac{m_{蓝}}{m_{样}} \tag{Ⅳ-1-19}$$



图Ⅳ-1-17　DSC温度扫描区350-370 ℃的示意图

蓝宝石的比热容已经精确测定,可从手册查得不同温度下的数据,代入上式即可得到样品的比热容。由于所测焓的变化微小,应选用较高的灵敏度和较大的升温速率以提高曲线的高度。

国家技术监督局于1990年11月23日发出了《关于在我国统一施行"1990年国际温标"的通知》及《1990年国际温标(ITS-90)》中文本。根据通知,我国采取有计划、分阶段、逐步贯彻的方针。"ITS-90"从1994年1月1日起全面实施。本书将ITS-90定义固定点作为附录五表Ⅴ-5-7列入,表Ⅴ-5-8(a)和表Ⅴ-5-8(b)则保留IPTS-68的一些数据以供参考比较。

Ⅶ. 参考资料

1　1968年国际实用温标(1975年修订版).见:国外计量.1976(6)

2　Billing B F, Quinn T J. Temperature Measurement, Conference Series No 26. London and Bristol: The Institute of Physics. 1975.1

3　屈松生,谢昌礼.化学热力学基础.武汉:武汉大学出版社,1985

4　戴乐山,凌善康.温度计量.北京:中国标准出版社,1984

5　Hemminger W. Höhne G. Calorimetry——Fundamentals and Practice. translated by Goldman Y, Verlag Chemie Gmbh, Weinheim. 1984

6　李余曾.热分析.北京:清华大学出版社,1987

7 陈镜泓,李传儒.热分析及其应用.北京:科学出版社,1985

8 Pope M I, Judd M D. Differential Thermal Analysis. London:Heyden & Son Ltd,1979

9 Pope M I, Sutton D I. On the effect of sample factors on the shape of a DTA cure, illustrated by copper sulfate pentahydrate. *Thermochim Acta*, 1978(23):188

10 McGlashan M L. Chemical Thermodynamics. London: Academic Press, Inc Ltd,1979

11 国家技术监督局计量司.1990年国际温标宣贯手册.北京:中国计量出版社,1990

第二章 电化学测量技术

Ⅰ. 引言

电化学测量在物理化学实验中占有重要地位,常用它来测量电解质溶液的许多物理化学性质(如电导、离子迁移数、电离度等)、氧化还原体系反应的有关热力学函数(如标准电极电势$\varphi^{\ominus}$、反应热ΔH、熵变ΔS和自由能的改变ΔG等)和电极过程动力学参数(如交换电流i_0、阴极传递系数α和阳极传递系数β)等。

电化学测量不仅广泛用于化学工业、冶金工业和金属防腐蚀,而且在生物过程和其他实际领域的研究工作中也得到了广泛的应用。特别是随着数字电子技术的发展,电化学测量技术也上了一个新台阶。

Ⅱ. 电导的测量

一、概述

电导是电化学中一个重要参量,它不仅反映出电解质溶液中离子状态及其运动的许多信息,而且由于它在稀溶液中与离子浓度之间的简单线性关系,被广泛应用于分析化学和化学动力学过程的测试中。

电导值是电阻值的倒数。因此,电导值实际上是通过电阻的测量,然后计算电阻的倒数来求得的。电解质溶液电导的测量本身有其特殊性,因为溶液中离子导电机理与金属中电子的导电机理不同。伴随电导过程,离子在电极上放电,因而会使电极发生极化现象。因此,溶液电导值的测量通常都是用较高频率的交流电桥来实现的,大多数电导测量所用的电极均镀以铂黑来减少电极本身的极化作用。

二、电导、电导率、摩尔电导率、电导池常数

溶液电导的测量是通过一对金属电极组成的电导池进行的。当温度一定时,被测溶液呈现在测量电极之间的电导值G与溶液电导率κ及电极面积A成正比,与两个电极的距离l成反比:

$$G=\kappa\frac{A}{l} \qquad (\text{Ⅳ}-2-1)$$

定义测量电极相隔的距离和电极面积之比值(l/A)为电导池常数,单位为m^{-1}。电导池常数是一个电导池的特征值,但要精确测定电导池中的l与A值是困难的,一般用间接的方法来测求(l/A)值。将一已知电导率的标准溶液(通常用一定浓度的KCl溶液)装入电导池中,在指

定温度下，测其电导值 G，再根据 $G=\kappa(l/A)^{-1}$求算电导池常数。

电导值的单位是西门子(S)，电导率的单位则是 $S\cdot m^{-1}$。

如果把含有 1 mol 电解质溶液置于相距为 1 m 的电导池的两极之间，这时所具有的电导为摩尔电导率 Λ_m。若电解质溶液的浓度为 $c(mol\cdot L^{-1})$，则 Λ_m 与 c 的关系为：

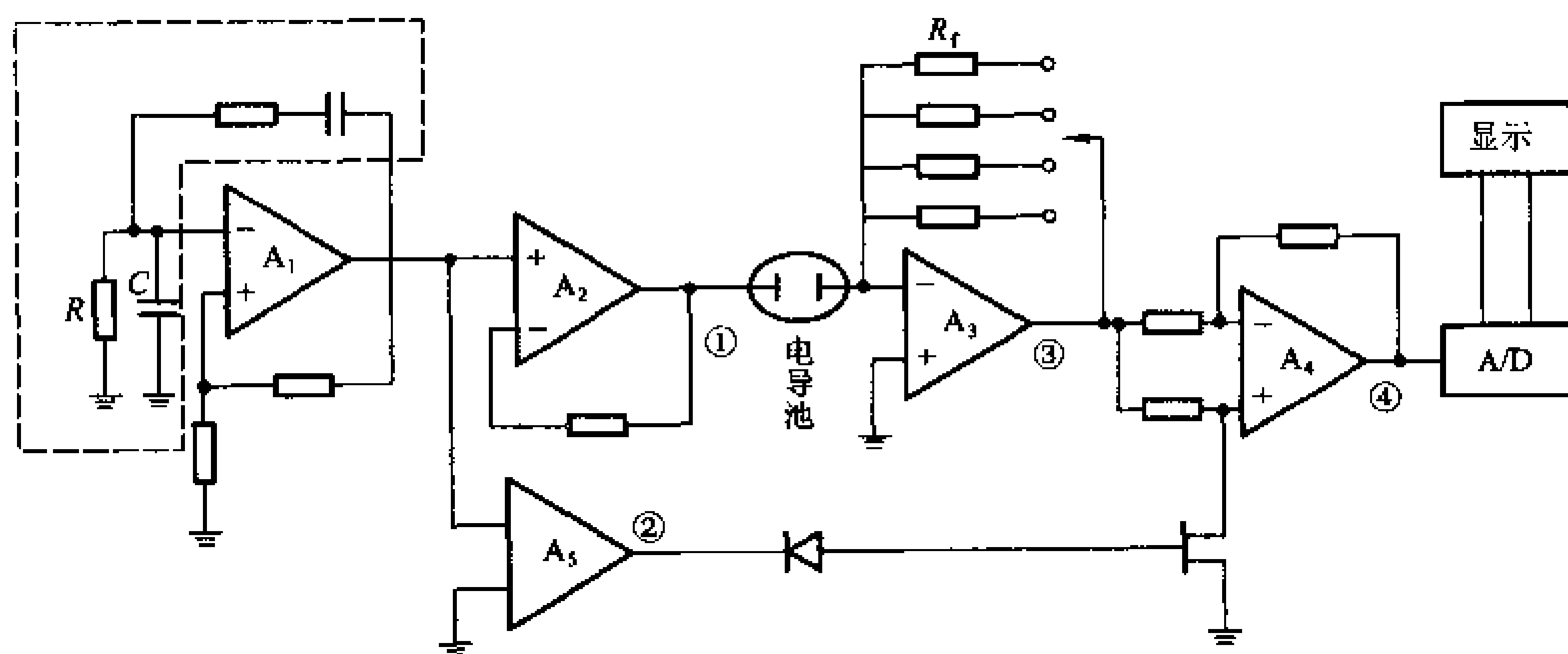
$$\Lambda_m=\frac{\kappa}{c} \qquad (Ⅳ-2-2)$$

因此，测定一定浓度的 KCl 水溶液的摩尔电导率 Λ_m，并查得该浓度下的 κ 值(参阅附录五表Ⅴ-5-27)，也可求得电导池常数。

二、电导仪的测量原理

以上海雷磁仪器厂生产的 DDB-6200 型电导仪为例简述电导仪的测量原理。图Ⅳ-2-1为该仪器的测量原理图。图中 A_1 及 R 和 C 组成稳定的文氏电桥振荡器作为信号源，通过场效应管稳幅电路及热敏电阻温度补偿网络，输出 100 Hz 或 1000 Hz 的正弦波。A_2 是电压跟随器，为了使振荡器不受负载变化的影响，并提供一低输出阻抗的测量电压。该电压即为加在电导池的两个电极上的电压。该电路采用电流测量原理，根据欧姆定律可知：

$$I=V/R=VG \qquad (Ⅳ-2-3)$$



图Ⅳ-2-1 电导仪测量原理图

即通过电导池的电流和测量电压及溶液电导值成正比，当测量电压一定时，电流与电导值成正比。

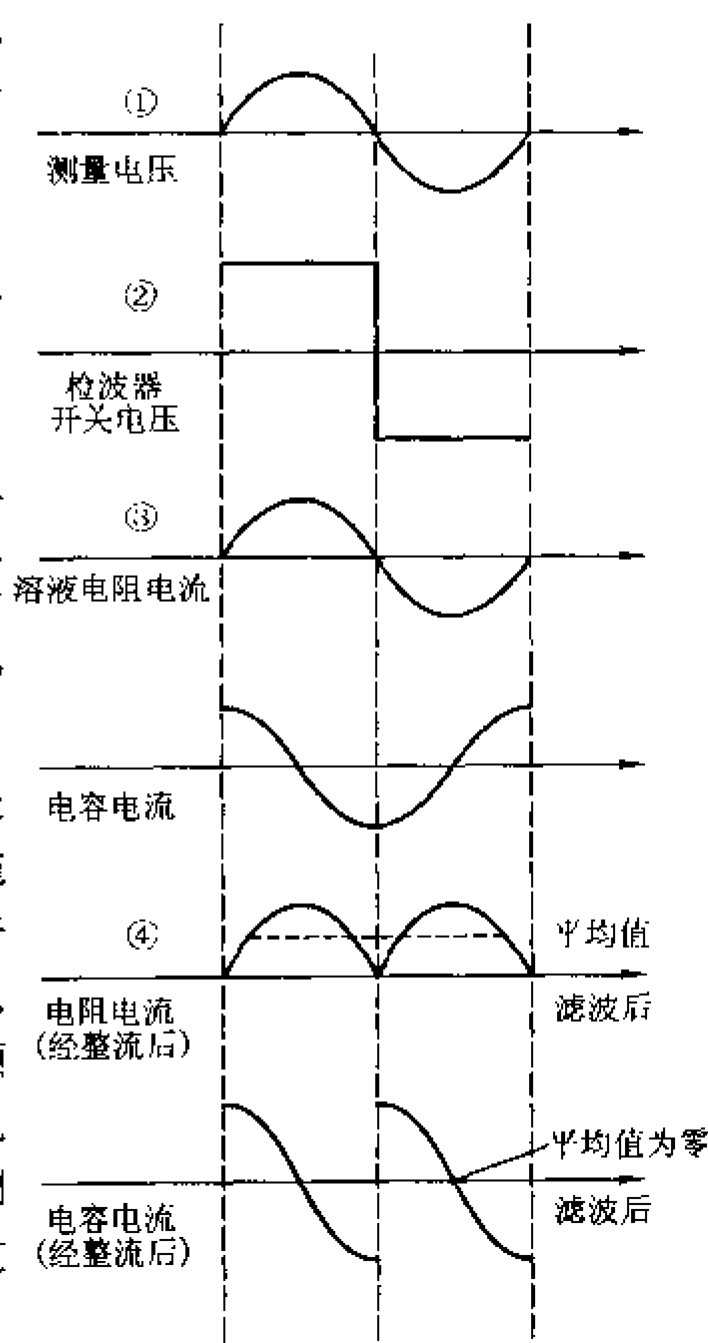
A_3 为由高输入阻抗的运算放大器组成的电流放大器。根据运算放大器原理可知 A_3 的输出电压 V_0 为：

$$V_0=IR_f=VR_fG \qquad (Ⅳ-2-4)$$

式中 R_f 是量程电阻。

A_4 为相敏检波器。测量时 A_3 的输出电压被同步加入到 A_4 同相端和反相端而完成线形检波。由于电位相差 90°，电极的电阻电流及电容电流经相敏检波后被分离，使仪器读数值几乎完全不受电极的电容电流信号的影响。

图Ⅳ－2－2是测量时电路中各点的波形图。从图中可看到，经过相敏检波后由溶液电阻引起的电流在检波后成为正信号，而由电极电容引起的电流在检波后仍为交流信号。该信号经过滤波网络正负部分互相抵消。该电路的特点是采用相敏检波后完全克服了电极电容对测量的影响。



图Ⅳ－2－2　电路各点的波形图

A_4输出的直流电压经A/D转换电路和显示器以三位半数字显示出溶液的电导率或电阻率。

四、电导池

电导池一般采用高度不溶性玻璃或石英制成。它主要由两个并行设置的电极构成，电极间充以被测溶液。电导值的测量应尽可能不使其他杂质溶入电解质溶液中，因此配制溶液的水一般都采用电导水，它的电导率约为$0.8\times10^{-6}\sim3\times10^{-6}$ S·cm^{-1}。

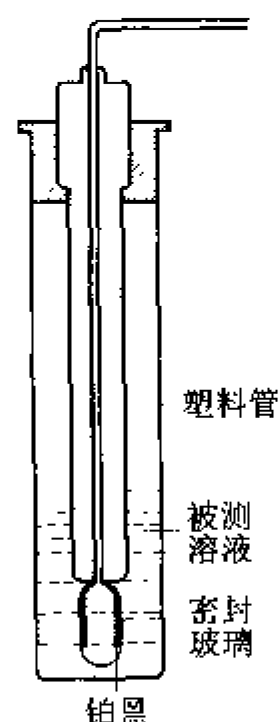
为了精密地测量溶液的电导值，应尽量减少电极的极化，因此选择电导池时应考虑各种因素。柯尔拉乌施(Kohlrausch)从理论上指出，由极化所引起的误差取决于$P^2/\omega R^2$值，式中P为电导池两极的极化电动势；R为电导池内电解质的电阻；ω为交流电桥法所使用的交流电频率。为了减小测量误差，应尽量使$P^2\ll\omega R^2$，一般交流电桥采用的频率ω通常为1 000～4 000 Hz，因此要求被测溶液的电阻不能太大，通常应小于5×10^5 Ω。如果R过大，则交流电桥的不平衡信号就难以检出。

必须指出，被测溶液的电阻也不能太低，一般要求$R>100$ Ω。对于某一给定的电导池，要求被测体系溶液的最高阻值与最低阻值之比最好不大于50:1。由于浓度不同的强、弱电解质溶液，其电导率通常在$10^{-7}\sim10^{-1}$ S·cm^{-1}之间，因此需要几个具有不同数量级的电导池，才能满足测量要求。

1. 若被测溶液的电导值很低(小于5×10^{-6} S)，即其电阻很大(大于2×10^5 Ω)时，此时极化不严重，因此可直接用光亮电极测量。

2. 若被测溶液的电导值在$5\times10^{-6}\sim1.5\times10^{-1}$ S之间，即电阻在$2\times10^5\sim6.67$ Ω之间时，必须用铂黑电极。

上述两种测量均用浸没式电导池，其结构如图Ⅳ－2－3所示。

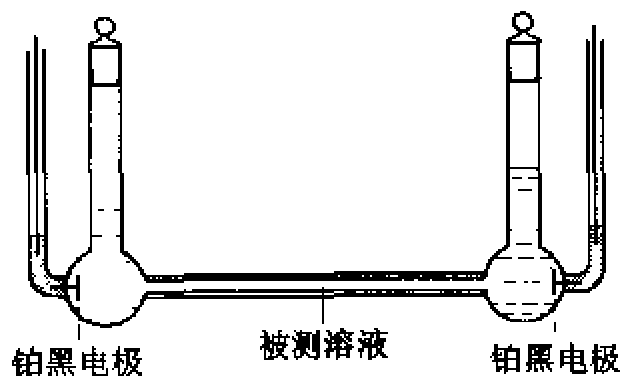


图Ⅳ－2－3　浸没式电导池示意图

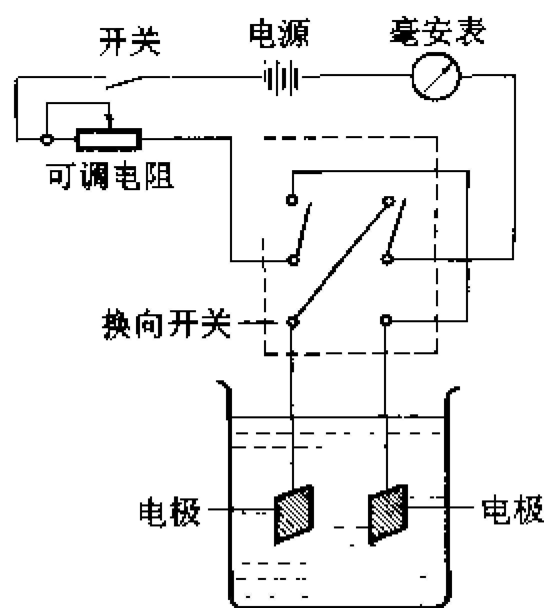
3. 若被测溶液的电导值在$1.5\times10^{-1}\sim5\times10^{-1}$ S之间，则因其电阻极小，必须采用U型电导池。这种电导池由于两极间距离增长了5～10 cm，而两极间孔径缩小，所以电导池常数很小，其结构如图Ⅳ－2－4所示。

在电导池中有两块镀有铂黑的电极，镀了铂黑的电极能极大地增加电极的表面积，而使相应的电流密度减少，同时又因为铂黑的触媒作用，也降低了活化超电势。因此使用铂黑电极可以减少电极极化。

铂黑电极的电镀工艺类同于氢电极的制备。由于两块电极均须镀上铂黑，可将电路接成图Ⅳ－2－5的装置（U型电导池可直接在池内电镀）。电镀铂黑用的溶液为：3% H_2PtCl_6 ＋0.08% $PbAc_2 \cdot 3H_2O$。调节可变电阻器，一般控制电流密度约为20 $mA \cdot cm^{-2}$，使电极上略有气泡逸出即可。每隔半分钟通过换向开关使电流换向一次，连续电镀10 min左右，使两块电极都镀上铂黑。取出电极洗净后，再在1 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 溶液中电解。电解时以铂黑电极为阴极，另外用一铂电极为阳极，利用电解时产生的 H_2，除去吸附在电极上的 Cl_2。电解10 min后，移去 H_2SO_4 溶液，将铂黑电极洗净，浸在蒸馏水中保存备用。



图Ⅳ－2－4　U型电导池示意图



图Ⅳ－2－5　电镀铂黑的切换电路图

五、电导测量的一些应用举例

用上述方法测定了电导池常数之后，用同一只电导池，就很容易测量未知溶液的电导率和摩尔电导率了。例如，以电导池常数为21.15 m^{-1}的电导池，测得0.01 $mol \cdot L^{-1}$的HCl溶液的电导值为 1.95×10^{-2} S，利用公式可求得 $\kappa = 0.419\ S \cdot m^{-1}$。用（Ⅳ－2－2）式可求得摩尔电导率 $\Lambda_m = 0.419/(0.01 \times 10^3) = 4.19 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。

溶液的电导率数据的应用是很广泛的，以下略举例说明之。

1. 测定净化水的纯度

一般的水都具有相当大的电导率，这是因为水中含有一些电解质。对于蒸馏水，其电导率大约为 $1 \times 10^{-3}\ S \cdot m^{-1}$；去离子水和高纯度的“电导水”的电导率可小于 $1 \times 10^{-4}\ S \cdot m^{-1}$。因此，通过测量水的电导率，就可以知道水的纯度。

2. 测量难溶盐的溶解度

对于某些难溶性盐，如 $BaSO_4$、AgCl、$AgIO_3$ 等，它们的溶解度是很难直接测定的。但利用电导测定方法可方便地求得其溶解度。其方法是先测定难溶盐饱和溶液的电导率 κ，再测量纯水的电导率 κ(水)。由于难溶盐溶液极稀，所以溶液电导率 κ(溶液)必然是盐和水的电导率之和，即

$$\kappa(\text{溶液}) = \kappa(\text{盐}) + \kappa(\text{水}) \qquad (\text{Ⅳ}-2-5)$$

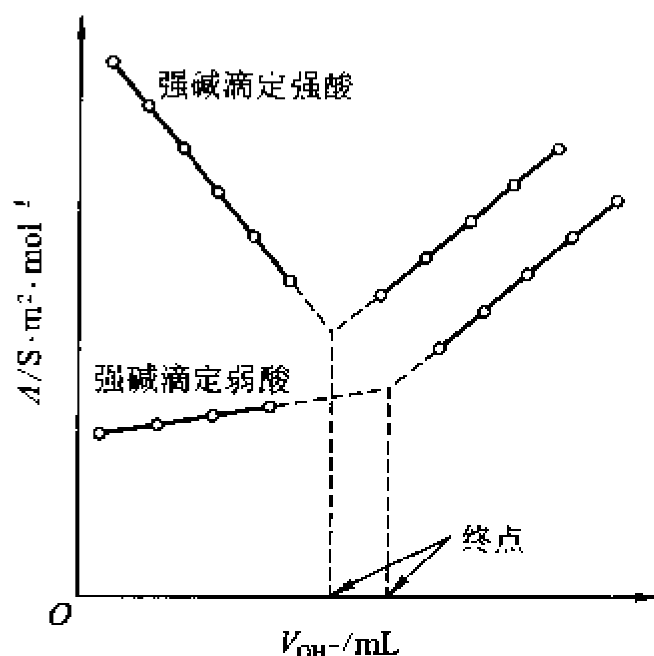
则难溶盐的摩尔电导率 Λ_m(盐)为：

$$\Lambda_m(\text{盐}) = \frac{\kappa(\text{盐})}{c} \qquad (\text{Ⅳ}-2-6)$$

式中 c 为溶液摩尔浓度。由于溶液很稀，所以可以认为摩尔电导率 Λ_m(盐)与其无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ 近似相等。而 Λ_m^∞ 可由离子摩尔电导率相加求得。这样就不难求得难溶盐的溶解度。

3. 电导滴定

所谓电导滴定是利用滴定过程中溶液电导变化并出现转折，以此来确定终点的方法。如图Ⅳ－2－6所示。



图Ⅳ－2－6 以强碱滴定酸的滴定曲线

电导滴定方法只需要测定若干个实验点，然后将各个点联结，求联结的两条直线的交点所对应的滴定体积，即可得到滴定终点。这种滴定方法的特点是不需要加入指示剂，不需要在接近终点时细心地找终点。因此，对于有颜色的溶液或者加了指示剂在终点时颜色变化仍然不明显的体系，采用电导滴定可收到良好效果。

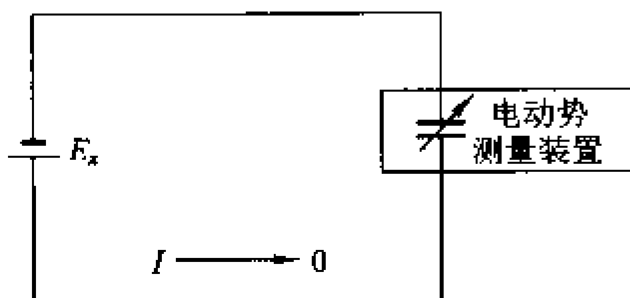
4. 其他方法的应用

电导测量方法的应用是广泛的，除上述外还可以测定弱电解质的电离度和电离常数；可以用来测定水的离子积；可用于测定某些反应的反应速率常数(如实验十八)；可以测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度(如实验二十七)等。

Ⅲ. 电动势与电极电势的测量

一、电池电动势测量的基本原理

电池电动势的测量必须在可逆条件下进行，否则所得电动势就没有热力学价值。所谓可逆条件，一是要求电池本身的电池反应可逆；二是在测量电池电动势时电池几乎没有电流通过，即测量回路中 $I\to 0$。为此目的，测量装置上设计了一个方向相反而数值与待测电池的电动势几乎相等的外加电动势，以对消待测电池的电动势。这种测定电动势的方法称为对消法。如图Ⅳ－2－7所示。



图Ⅳ－2－7 电动势测量原理示意图

图中 E_x 为被测电池的电动势，通过电动势的测量装置(如电位差计)，输出一个方向相反的外加电动势，使其测量回路中的电流 $I\to 0$，那么在电动势测量装置上显示的电位值即为被测电池的电动势。

电池电动势的测量，实质上是一种特定条件下的电池开路电压的测量。但是，任何电动势测量仪测量时均不可避免有电流通过电池。不过，一般电池都有较大的内阻，因此用对消法原理设计的电位差计以及高输入阻抗或高内阻的电压测量仪表，都能较好地满足电动势的测量要求。

当采用电位差计(参阅仪器六)测量电池电动势时，配用的检流计灵敏度应为 $10^{-8}\sim 10^{-9}$ $A\cdot mm^{-1}$，即在测量回路中流过的电流小于 10^{-8} A，如果被测电池的内阻为 1 000 Ω，则在测量时

引进的测量误差为 $\Delta E_r = 10^{-8} \times 1\ 000\ V = 10^{-5}\ V$ 或 $\Delta E_x = 10^{-9} \times 1\ 000\ V = 10^{-6}\ V$。因此可以满足测量要求。

但必须指出，如果被测电池的内阻较大(如大于 $10^7 \Omega$)那么这种测量就没有价值了。

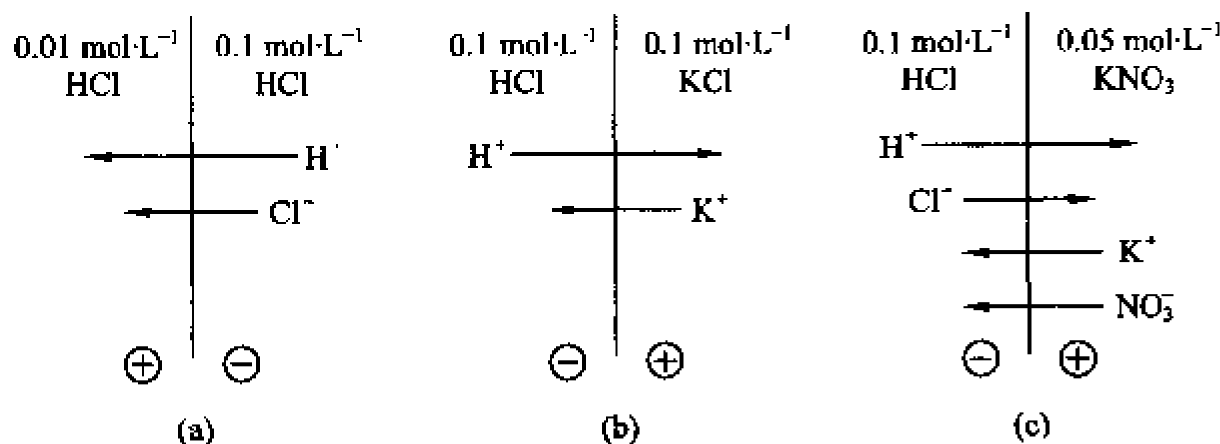
根据高输入阻抗式原理制成的电动势测量仪器，如数字式电子电位差计、数字电压表、$X-Y$ 函数记录仪、阴极射线示波器等，它们的输入阻抗，一般有 $10^7 \sim 10^{10}\ \Omega$。假设被测电池的电动势为 1.5 V，则在测量时流过电池的电流 $I = E/R = 1.5/10^{7(10)} = 1.5 \times 10^{-7(-10)}$ A，这在一些测量要求不是很高的情况下是可适用的。

二、液接界电势与盐桥

1. 液接界电势

许多实用的电池中两个电极周围的电解质溶液的性质不同(例如参比电极内的溶液和被研究电极内溶液的组成不一样，或者两种溶液相同而浓度不同等)，它们不处于平衡状态。当这两种溶液相接触时，存在一个液体接界面，在接界面的两侧，会有离子往相反方向扩散，随着时间的延长，最后扩散达到相对稳定。这时，在液接面上产生一个微小的电势差，这个电势差称为液接界电势。

例如两种不同浓度的 HCl 溶液的界面上，H^+ 和 Cl^- 有浓度梯度的突跃。因此，两种离子必从浓的一边向稀的一边扩散。因为 H^+ 比 Cl^- 的淌度大得多，所以最初 H^+ 以较高的速率进入较稀的一相。这个过程使稀相出现过剩的 H^+ 而带正电荷；而浓相有过剩的 Cl^- 面带负电荷，结果产生了界面电势差。由于电势差的存在，该电场使 H^+ 的扩散速率减慢，同时加快了 Cl^- 的扩散速率，最后这两种离子的扩散速率相等，此时在界面上得到一个微小的稳态电势，即液接界电势。根据它产生的原因，有时也称为扩散电势。林根(Lingane)把液接电势分为三种类型，如图Ⅳ-2-8所示。



图Ⅳ-2-8 液接界电势类型示意图

(a) 浓度不同的相同电解质；(b) 浓度相同的不同电解质；(c) 不同浓度的两种电解质

图中箭头所指的方向是每种离子净传递的方向，箭头的长度表示相对的淌度。在每种情况下，液接界电势的极性均用圆圈内的正负号表示。

液接界电势至今无法精确测量和计算，但在稀溶液中，使用亨德森(Henderson)公式可以满足一般的要求：

$$E_j = \frac{(u_1 - v_1) - (u_2 - v_2)}{(u_1' + v_1') - (u_2' + v_2')} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{u_1' + v_1'}{u_2' + v_2'} \qquad (\text{Ⅳ}-2-7)$$

式中 $\begin{cases} u=\sum m_+\lambda_{m,+} \\ u'=\sum m_+\lambda_{m,+}Z_+ \end{cases}$ $\begin{cases} v=\sum m_-\lambda_{m,-} \\ v'=\sum m_-\lambda_{m,-}Z_- \end{cases}$

m_+ 和 m_- 分别为阳离子和阴离子的质量摩尔浓度；$\lambda_{m,+}$ 和 $\lambda_{m,-}$ 分别为阳离子和阴离子的摩尔电导率；Z_+ 和 Z_- 为阳离子和阴离子的价数；注脚“1”和“2”表示溶液 1 和 2；E_j 为液接界电势。

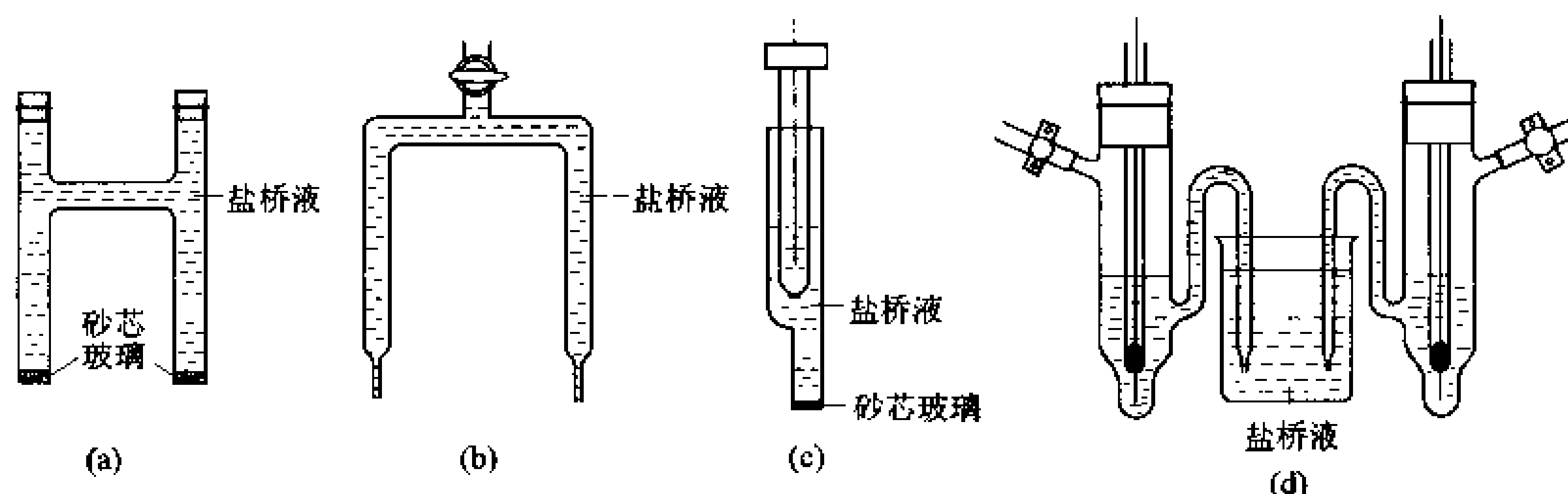
以 $KNO_3(m_1)|KCl(m_2)$ 为例。在 25 ℃ 时，$\lambda_m(K^+)=73.50\ S\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$，$\lambda_m(NO_3^-)=71.42\ S\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$，$\lambda_m(Cl^-)=76.30\ S\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$，假设 $m_1=m_2$，则这两种溶液接触时，其液接界电势 E_j 可由式(Ⅳ－2－7)计算：

$$E_j=\frac{(73.50-71.42)-(73.50-76.30)}{(73.50+71.42)-(73.50+76.30)}\cdot\frac{8.314\times298}{96500}\ln\frac{73.50+71.42}{73.50+76.30}=8.54\times10^{-4}\ V$$

在水溶液中，两种不同溶液的 E_j 一般小于 50 mV，例如 1 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH 与 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ KCl 两溶液间的 E_j 值，按亨德森公式计算，$E_j=45$ mV。可见，液接界电位是不可忽视的。在测量电极电势时，要采取措施减小液接界电势。

2. 盐桥

减小液接界电势的方法，一般是采用“盐桥”。常用的盐桥是一种充满盐溶液的玻璃管，管的两端分别与两种溶液相连接，使其导通。一般的结构有如图Ⅳ－2－9 所示的几种形式。



图Ⅳ－2－9 盐桥的几种形式

选择盐桥内的溶液应注意的几个问题：

(1) 盐桥内的正、负离子的摩尔电导率应尽量接近。具有相同离子摩尔电导率的溶液，其液接界电势较小，所以在水溶液体系中，通常采用 KCl 溶液，而且是高浓度(甚至饱和)的溶液。当饱和 KCl 溶液与另一较稀溶液相接界时，在界面上主要由 K^+ 和 Cl^- 向稀溶液扩散，而 K^+ 和 Cl^- 的摩尔电导率相接近，因此减小了液接界电势。而且盐桥两端液接界电势符号往往恰好相反，使两端两个液接界电势可以抵消一部分，这样可进一步减小液接界电势。

盐桥溶液与被测溶液的液接界电势和盐桥内 KCl 溶液的浓度有关，表Ⅳ－2－1 列出了 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ KCl 溶液和饱和 KCl 溶液分别与各种溶液组成液接界面时的液接界电势。

从表中数据可知用饱和 KCl 溶液的液接界电势要小得多。因此，实际上使用的盐桥溶液大多采用饱和 KCl 溶液。

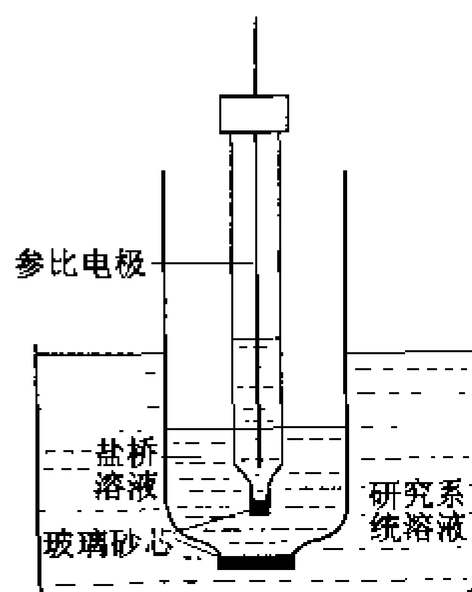
表Ⅳ-2-1 液接界电势近似值[按(Ⅳ-2-7)式计算,25 ℃]

液接界		E_j/mV*
0.1 mol·L⁻¹ LiCl	0.1 mol·L⁻¹ KCl	6.8
0.1 mol·L⁻¹ NaCl	0.1 mol·L⁻¹ KCl	4.4
0.1 mol·L⁻¹ NaOH	0.1 mol·L⁻¹ KCl	18.9
1.0 mol·L⁻¹ NaOH	0.1 mol·L⁻¹ KCl	45
1.0 mol·L⁻¹ KOH	0.1 mol·L⁻¹ KCl	34
0.1 mol·L⁻¹ HCl	0.1 mol·L⁻¹ KCl	-27
0.1 mol·L⁻¹ H_2SO_4	0.1 mol·L⁻¹ KCl	-39
0.05 mol·L⁻¹邻苯二酸氢钾	饱和 KCl	-2.6
0.1 mol·L⁻¹柠檬酸二氢钾	饱和 KCl	-2.7
0.05 mol·L⁻¹ HAc+0.05 mol·L⁻¹ NaHAc	饱和 KCl	-2.4
0.1 mol·L⁻¹ NaOH	饱和 KCl	0.4
1.0 mol·L⁻¹ NaOH	饱和 KCl	8.6
0.1 mol·L⁻¹ KOH	饱和 KCl	0.1
0.1 mol·L⁻¹ HCl	饱和 KCl	-4.6
1.0 mol·L⁻¹ HCl	饱和 KCl	-14.1

* E_j 为正值表示左侧溶液带正电荷。

(2) 盐桥内溶液必须与两端溶液不发生反应。例如,$AgNO_3$ 溶液体系,就不能采用含 Cl^- 离子的盐桥溶液,此时可改用 NH_4NO_3 溶液作盐桥溶液。因为 NH_4^+ 离子的摩尔电导率为 73.7 $S\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$(25 ℃),$NO_3^-$ 离子的摩尔电导率为 71.42 $S\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$,两者比较接近。可有效地减小液接界电势。

(3) 如果盐桥溶液中的离子扩散到被测系统会对测量结果有影响的话,必须采取措施避免。例如,某体系采用离子选择电极测定 Cl^- 离子浓度,如果选 KCl 溶液作盐桥溶液,那么 Cl^- 离子会扩散到被测系统中,将影响测量结果。这时可采用液位差原理使电解液朝一定方向流动,可以减少盐桥溶液离子流向被测电极(或参比电极)溶液内,如图Ⅳ-2-10 所示。



图Ⅳ-2-10 利用液位差防止研究体系的溶液被污染

图中可见,由于被测溶液和参比电极溶液的液面都比盐桥溶液的液面高,因而可防止盐桥溶液离子流向被测溶液或参比电极溶液中。

三、参比电极

电极电势的测量是通过被测电极与参比电极组成电池测其电池的电动势,然后根据参比电极的电势求得被测电极的电极电势。电极电势的测量除了要考虑电动势测量中的有关问题之外,特别要注意参比电极的选择。

1．参比电极的选择

选择参比电极必须注意下列问题：

（1）参比电极必须是可逆电极，它的电极电势也是可逆电势。

（2）参比电极必须具有良好的稳定性和重现性。即它的电极电势与放置时间（一般为数天）影响不大，各次制作的同样的参比电极，其电极电势也应基本相同。

（3）由金属和金属难溶盐或金属氧化物组成的参比电极属第二类电极，如银－氯化银电极、汞－氧化汞电极，要求这类金属的盐或氧化物在溶液中的溶解度很小。

（4）参比电极的选择必须根据被测体系的性质来决定。例如，氯化物体系可选甘汞电极或氯化银电极；硫酸溶液体系可选硫酸亚汞电极；碱性溶液体系可选氧化汞电极等。在具体选择时还必须考虑减小液接界电势等问题。此外还可以采用氢电极作参比电极。

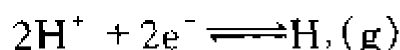
2．水溶液体系常用的参比电极

（1）氢电极

氢电极主要用作电极电势的标准。但在酸性溶液中也可作为参比电极，尤其在测量氢超电势时，采用同一溶液中的氢电极作为参比电极，可简化计算。

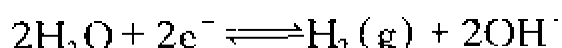
氢电极的电极反应为

在酸性溶液中：



$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$$

在碱性溶液中：



$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-$$

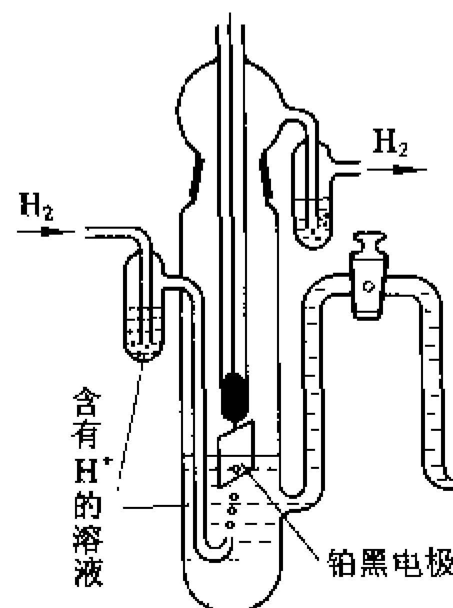
氢电极的电极电势与溶液的 pH 值和氢气压力有关。

$$\varphi_{H^+/H_2} = \frac{RT}{F}\ln\frac{a(H^+)}{p_{H_2}^{1/2}} \qquad (\text{Ⅳ}-2-8)$$

式中 $a(H^+)$ 为 H^+ 离子的活度，p_{H_2} 为氢气的压力（p_{H_2} = 大气压 － 水的饱和蒸气压），如果氢气的压力是 101.325 kPa（即标准大气压力），在 25 ℃时氢电极的电极电势是

$$\varphi_{H^+/H_2} = -0.059\ 16\ \text{pH} \qquad (\text{Ⅳ}-2-9)$$

氢电极的优点是其电极电势仅决定于液相的热力学性质，因而易做到实验条件的重复。但其电极反应在许多金属上的可逆程度很低，因此必须选择对此反应有催化作用的惰性金属作为电极材料。一般采用大小适中（如 $1\times1\ cm^2$）的金属铂片，将铂片与一铂丝相焊接，铂丝的另一头可烧结在 5 号量器玻璃管中。这是一种无硼的钠玻璃，其线膨胀系数与铂相近，与铂丝密封性好，避免漏液。氢电极的结构如图Ⅳ－2－11 所示。



图Ⅳ－2－11　氢电极结构示意图

铂丝与铂片的连接方法是用煤气灯分别将铂片与铂丝烧红，立即在铁墩上用小榔头敲打而成。铂片的大小一般取 $1\times1\ cm^2$。

铂丝与玻璃管的封接必须十分严密，其封装方法可先在铂丝上烧一玻璃珠，该玻璃珠连同铂丝插入拉细的玻璃管中，然后烧

熔而成。

管内铂丝与导线的连接是在管内加少量焊锡，在煤气灯上加热熔融焊锡，将导线插入熔融的焊锡中，待冷却后即可。

作为参比电极用的氢电极，其铂片应镀铂黑，目的是为了增加铂电极的表面积和活性。常用镀铂黑的溶液有两种：一是用3%的氯铂酸溶液，电流密度为20 $mA \cdot cm^{-2}$电镀5 min，铂片上呈灰黑色；二是用3.5%的氯铂酸溶液，其中添加0.02%醋酸铅，电流密度约20 $mA \cdot cm^{-2}$，电镀时间约10 min，镀得的铂黑为黑绒状。为了增加其活性，可在0.5～1.0 $mol \cdot L^{-1}$的H_2SO_4中进行电解，其操作条件如前面所述。

氢电极中的铂片应露出液面一半，处在气、液、固三相界面上，有利于氢电极达到平衡。溶液中应通入高纯的氢气流（每秒1～2个气泡）。如果氢气中含有惰性杂质N_2会影响H_2的分压；如含有氧则会在电极上还原，产生一个正的偏离电压；如含有CO_2、CO以及As的硫化物等会导致铂黑电极的活性中心中毒而失效。

配制氢电极的电解液必须高度纯净，一般用电导水配制，其电导率应小于1×10^{-6} $S \cdot cm^{-1}$。

(2) 甘汞电极

由于氢电极的制备和使用不甚方便，实验室中常用甘汞电极作为参比电极。它的组成为：



$$Hg|Hg_2Cl_2|KCl(溶液)$$

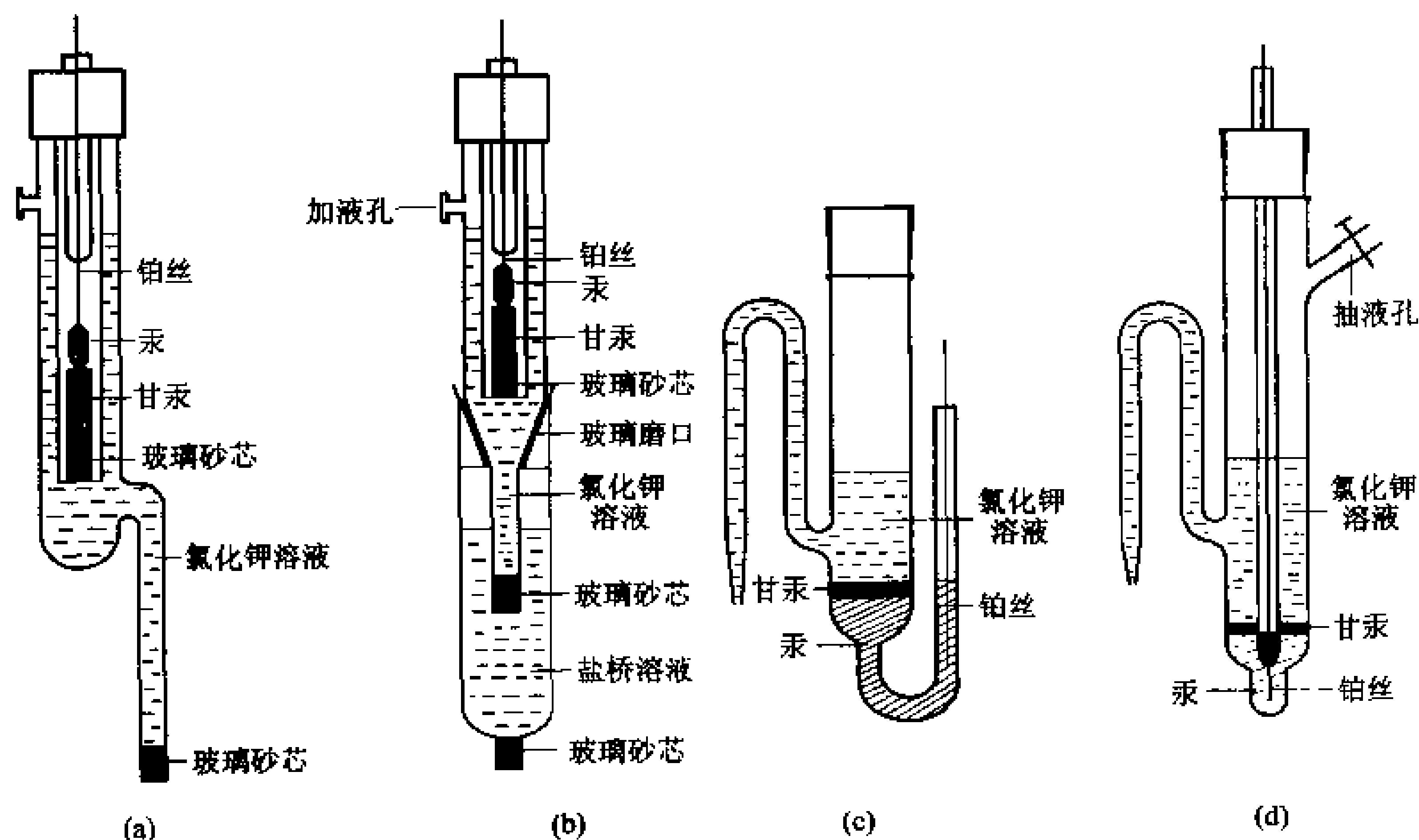
其电极反应为：



$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$

因此电极的平衡电势取决于Cl^-的活度，通常使用的有0.1 $mol \cdot L^{-1}$、1.0 $mol \cdot L^{-1}$和饱和式三种。其电极电势参见附录五表Ⅴ－5－23，表Ⅴ－5－24，表Ⅴ－5－25。

甘汞电极的结构形式有多种，图Ⅳ－2－12列出市售的(a)、(b)两种和实验室制作的(c)、(d)两种。



图Ⅳ－2－12 甘汞电极的几种形式

实验室常用电解法制备甘汞电极，在电极管底部注入适量的纯汞，再将用导线连接的清洁铂丝插入汞中，在汞的上部吸入指定浓度的 KCl 溶液，另取一烧杯装入 KCl 溶液，插上一支铂丝电极作为阴极，被制作的电极作为阳极进行电解，电流密度控制在 100 mA·cm^{-2}左右。此时汞面上会逐渐形成一层灰白色的 Hg_2Cl_2 固体微粒，直至汞面被 Hg_2Cl_2 全部覆盖为止。用针筒对电极管压气，将 KCl 电解液徐徐压出。再吸入指定浓度的 KCl 溶液。必须注意，抽吸时，速度要慢，不要搅动汞面上的 Hg_2Cl_2 层，电极管要垂直放置，避免振动。

甘汞电极的另一种制备方法是将分析纯的甘汞和几滴汞置于玛瑙研钵研磨，再用 KCl 溶液调成糊状，将这种甘汞糊小心地敷于电极管内的汞面上，然后再注入指定浓度的 KCl 溶液。采用这种制备工艺时，与汞连接的铂丝应封于电极管的底部。

(3) 银－氯化银电极

银－氯化银电极为：　Ag|AgCl|Cl$^-$（溶液）

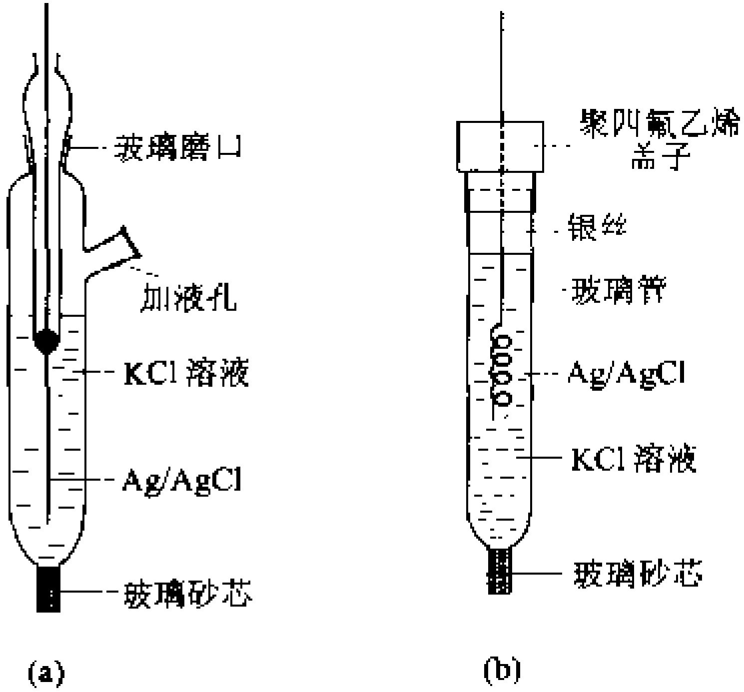
电极反应为：



$$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

其电极电位取决于 Cl^- 的活度。该电极具有良好的稳定性和较高的重现性、无毒、耐震。其缺点是必须浸于溶液中，否则 AgCl 层会因干燥而剥落。另外，AgCl 遇光会分解，所以银－氯化银电极不易保存。其电极电势见表Ⅳ－2－2。

银－氯化银电极主要部分是覆盖有 AgCl 的银丝，它浸在含 Cl^- 离子的溶液中。实验室中制备的形式如图Ⅳ－2－13 所示。



图Ⅳ－2－13　银－氯化银电极的形式

电极的制备工艺较好的为电镀法：取一段 5 cm 的铂丝作为金属基体，另一端封接在玻璃管中，铂丝洗净后，置于电镀液中作为阴极，用另一铂丝作为阳极。电镀液为 10 g·L^{-1}的 $K[Ag(CN)_2]$溶液。应保证其中不含过量的 KCN，为此，在电解液中加 0.5 g$AgNO_3$。电流密度为 0.4 mA·cm^{-2}左右，电镀时间 6 h。银镀层为洁白色。将镀好的银电极置于 $NH_3·H_2O$ 溶液中 1 h，用水洗净后，存放在蒸馏水中。最后在 0.1 mol·L^{-1} HCl 溶液中用同样的电流密度阳极氧化约 30 min。清洗后，浸入含有饱和 AgCl 和一定浓度的 KCl 溶液中老化 1～2 天备用。

也可直接用高纯度的金属银丝(99.99%)制备银－氯化银电极，先用丙酮将银丝除油，如表面有氧化物则可用稀硝酸去除，再用蒸馏水洗净，然后按上述方法阳极氧化即可。

表Ⅳ－2－2　银－氯化银电极的电极电势

电　　极	温度/℃	电极电势/V
Ag|AgCl|Cl$^-$ [$a(Cl^-)$ = 1.0 mol·L^{-1}]	25	0.222 34
Ag|AgCl|KCl(0.1 mol·L^{-1})	25	0.288
Ag|AgCl|KCl(饱和)	25	0.198 1
Ag|AgCl|KCl(饱和)	60	0.165 7

引自：[1]Covington A K(Ed). Ion－Selective Elective Electrode Methodology. Vol 1. Boca Raton, Fla,CRC pr,1979.77

[2] Every R L, Bank W P. Electrochem Technol,1966(4):503

(4) 汞－硫酸亚汞电极

汞－硫酸亚汞电极由汞、硫酸亚汞和含有 SO_4^{2-} 离子的溶液组成：



$$Hg|Hg_2SO_4|SO_4^{2-}(溶液)$$

电极反应为：



$$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2Hg$$

其制作方法与甘汞电极相似。在汞的表面上均匀地铺上一层汞和硫酸亚汞的糊状物，电极内的溶液为 H_2SO_4 或 K_2SO_4 溶液。如果用电解法制备，可采用24％的 H_2SO_4 溶液为电解液，电流密度为 50 mA·cm^{-2}。生成的 Hg_2SO_4 呈灰色。保存在大于 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中，避光，备用。其电极电势见表Ⅳ－2－3。

汞－硫酸亚汞电极常用作硫酸体系的参比电极，如铅蓄电池的研究、硫酸介质中的金属腐蚀的研究等。

表Ⅳ－2－3　汞－硫酸亚汞电极的电极电势

电　　极	温度/℃	电极电势/V
$Hg|Hg_2SO_4|SO_4^{2-}$ ($\alpha(SO_4^{2-})$ = 1.0 mol·L^{-1})	25	0.615 81
$Hg|Hg_2SO_4|K_2SO_4$(饱和)	25	0.658
$Hg|Hg_2SO_4|H_2SO_4$(0.05 mol·L^{-1})	18	0.687
$Hg|Hg_2SO_4|H_2SO_4$(0.5 mol·L^{-1})	25	0.679
$Hg|Hg_2SO_4|$40.8％H_2SO_4	20	0.566

引自：Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Quecksilber(Hg), A－2, 8. Auflage, Verlag Chemie, GmbH, 1962. 583

(5) 汞－氧化汞电极

汞－氧化汞电极是碱性溶液中常用的参比电极，由汞、氧化汞和碱性溶液组成：



$$Hg|HgO|OH^-(溶液)$$

其电极反应为：



$$HgO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 2OH^-$$

其电极结构和形式与甘汞电极基本相同，制备方法亦相同。由于在碱性溶液中一价汞离子会被歧化为零价汞和二价汞离子，所以体系中不会因 Hg_2O 的存在而引起电势的偏移。它是一个重现性很好的电极，其电极电势如表Ⅳ－2－4 所示。

表Ⅳ－2－4　汞－氧化汞电极的电极电势

电　　极	温度/℃	电极电势/V
$Hg|HgO|OH^-$ ($\alpha(OH^-)$ = 1 mol·L^{-1}	25	0.098
$Hg|HgO|$NaOH(0.1 mol·L^{-1})	25	0.164
$Hg|HgO|$NaOH(1.0 mol·L^{-1})	25	0.107
$Hg|HgO|Ba(OH)_2$(饱和)	25	0.146
$Hg|HgO|Ca(OH)_2$(饱和)	25	0.192

引自 Every R L, Banks W P. Electrochem Technol, 1966(4): 503

四、电解池

电化学测量用的电解池，一般采用硬质玻璃加工成各种适宜于实验的电解池。也可采用具有良好化学稳定性的合成材料用作电解池的材料，如聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、有机玻璃、聚乙烯、聚苯乙烯及环氧树脂等。

研究的对象不同，采用的电解池也不同。在设计电解池的时候，应该注意电解池的体积不能太大，否则会浪费电解液；但体积也不能太小，特别在较长时间的稳态测量中，溶液的浓度会发生改变，而影响测量结果。在电化学测量中应尽量减少其他物质的干扰，因此有必要时可在研究电极、参比电极与辅助电极各自之间用磨口活塞或烧结玻璃隔开。当反应的电流较大，而溶液的电阻也较大时，应该考虑采用鲁金(Luggin)毛细管以保证电势测量的正确。同时辅助电极的位置必须正确放置，一般应正对研究电极，而且其面积应大于研究电极。否则会因为研究电极表面电流分布的不均匀，而造成电势分布不均匀，影响测量结果。

五、标准电池

1. 特性和用途

在电化学、热化学的测量中，电势差(或电动势)这个物理量要求具有较高的准确度。电势差的单位为伏特，它是一个导出单位，是以欧姆基准(标准电阻或计算电容)和安培基准(电流天平或核磁共振)为基础，通过欧姆定律来标定的。由于标准电池的电动势极为稳定，经过欧姆基准、安培基准标定后，其电动势就体现了伏特这个单位的标准量值，从而成为伏特基准器，将伏特基准长期保存下来。在实际工作中，标准电池被作为电压测量的标准量具或工作量具，在直流电位差计电路中提供一个标准的参考电压。

标准电池的电动势具有很好的重现性和稳定性，其重现性一般能达到 0.1 mV；稳定性是指两种情况，一是当电位差计电路内有微量不平衡电流通过该电池时，由于电池的可逆性好，电极电势不发生变化，电池电动势仍能保持恒定；另一是能在恒温条件下较长时期内保持电动势基本不变。

标准电池可分饱和式、不饱和式两类，前者可逆性好，因而电动势的重现性、稳定性均好，但温度系数较大，必须进行温度校正，一般用于精密测量中；后者的温度系数很小，但可逆性差，用在精度要求不很高的测量中，可以免除繁琐的温度校正。

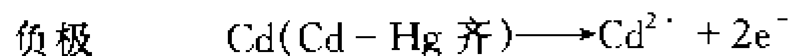
2. 结构和主要技术参数

饱和式标准电池的构造如图Ⅳ－2－14 所示，电化学式表示为：

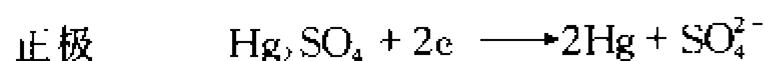


$$Cd-Hg(12.5\%Cd)|CdSO_4\cdot\frac{8}{3}H_2O|CdSO_4(饱和)\ CdSO_4\cdot\frac{8}{3}H_2O|Hg_2SO_4(固)|Hg$$

其电池反应为：



负极　　$Cd(Cd-Hg齐)\longrightarrow Cd^{2+}+2e^-$



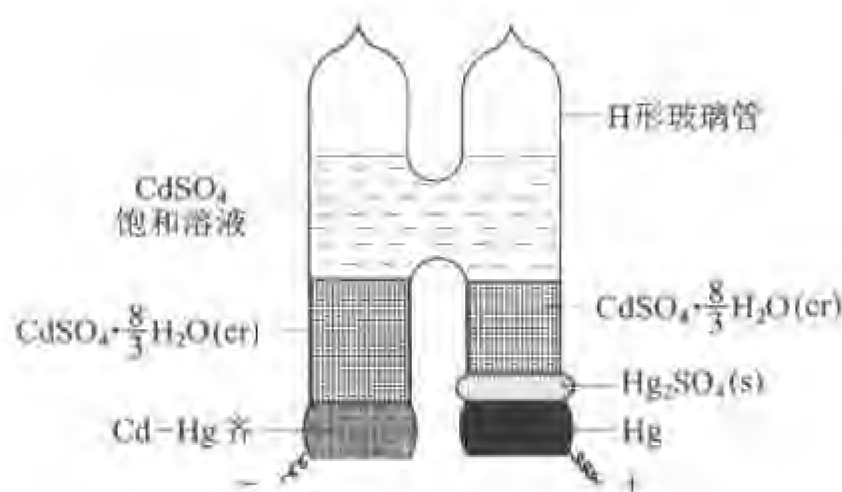
正极　　$Hg_2SO_4+2e^-\longrightarrow 2Hg+SO_4^{2-}$

总反应



$$Cd(Cd-Hg齐)+Hg_2SO_4 \Longrightarrow CdSO_4+2Hg$$

标准电池按其电动势的稳定度被区分为若干等级，表Ⅳ－2－5 为我国不同级别的标准电池的基本参数及其主要特性。在物理化学实验的电学测量中，用作工作量具的饱和式标准电池，一般为 0.01 级，0.005 级，国产型号是 BC3、BC8 等。



图Ⅳ－2－14　饱和式标准电池构造图

3. 饱和式标准电池的温度系数

饱和标准电池正极的温度系数约为310 μV·℃$^{-1}$，负极约为350 μV·℃$^{-1}$。由于负极的温度系数比正极大，又处在标准氢电极电势以下，电极电势为负值。如果温度升高1 ℃，正极电极电势的升高不及负极电极电势的升高来得大，这意味着其绝对值的减小。因而整个电池电动势的温度系数是负的。每一电池在出厂时，或计量局定期检定时均附有20 ℃时的电动势数据。当使用环境不是20 ℃时，必须通过电位差计上的专用温度校正盘进行校正。1975年我国提出0～40 ℃温度范围内饱和式标准电池的电动势－温度校正公式：

$$\Delta E_t/\mu V = -39.94(t/℃-20) - 0.929(t/℃-20)^2 + 0.0\,090(t/℃-20)^3 - 0.00\,006(t/℃-20)^4 \quad (Ⅳ-2-10)$$

在精度要求不很高时，上式可简化为：

$$\Delta E_t/\mu V = -40(t/℃-20) \quad (Ⅳ-2-11)$$

为便于使用，将标准电池的温度校正值先按式（Ⅳ－2－10）计算出来并列表，具体数据见附录五表Ⅴ－5－26。

表Ⅳ－2－5　国产标准电池的等级区分及其主要参数

类别	稳定度级别	在温度+20 ℃时电动势的实际值 / V	在一分钟内最大允许通过的电流 / μA	在一年中电动势的允许变化 / μV	温度 / ℃		内阻值/Ω 不大于		相对湿度 /%	用途
					保证准确度	可使用于	新的	使用中的		
饱和	0.000 2	1.018 590 0－1.018 680 0	0.1	2	19～21	15～25	700		≤80	标准量具
	0.000 5	1.018 590 0－1.018 680 0	0.1	5	18～22	10～30				
	0.001	1.018 590－1.018 680	0.1	10	15～25	5～35	700	150 0	≤80	工作量具
	0.005	1.018 5－1.018 68	1	50	10～30	0～40		200 0		
	0.01	1.018 5－1.018 68	1	100	5～40	0～40		300 0		
不饱和	0.005	1.018 80－1.019 30	1	50	15～25	10～30	500	300 0	≤80	工作量具
	0.01	1.018 80－1.019 30	1	100	10～30	5～40				
	0.02	1.018 6－1.019 6	10	200	5～40	0～50				

4. 使用和维护

标准电池在使用过程中，不可避免地会有充、放电流通过，使电极电势偏离其平衡电势值，导致整个电动势的改变。虽然饱和式标准电池的去极化能力较强，充、放电流结束后电动势的恢复也较快，但仍应对通过标准电池的电流严格限制在允许的范围内，表Ⅳ－2－5第4栏中列出了各个等级的标准电池所允许通过的电流值。

由于标准电池的温度系数与正负两极都有关系，故放置时必须使两极处于同一温度。

饱和标准电池中的 $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$ 晶粒在温度波动的环境中会反复不断地溶解、再结晶，致使原来很微小的晶粒结成大块，增加了电池的内阻，降低了电位差计中检流计回路的灵敏度。因此应尽可能将标准电池置于温度波动不大的环境中。

机械振动会破坏标准电池的平衡，在使用及搬移时应尽量避免震动，绝对不允许倒置。

光会使 Hg_2SO_4 变质，此时，标准电池仍可能具有正常的电动势值，但其电动势对于温度变化的滞后特性较大，因此标准电池应避免光照。

Ⅳ. 电极过程动力学实验方法

研究电极过程动力学的主要目的在于弄清影响电极反应速度的基本因素，从而有可能有效地按照人们的愿望去影响电极反应的进行方向与速率。电极过程动力学实验主要是测量电极反应的动力学参数和确定电极反应历程。电极过程动力学的实验方法很多，如循环伏安法、恒电流极化曲线法、线形电位扫描法、暂态法、交流阻抗法、滴汞电极和旋转圆盘(环盘)电极法等等。由于计算机和电子技术以及应用软件的高速发展，上述较复杂的电极过程动力学实验方法现在可用一台仪器来完成。如CHI660A电化学工作站，详见仪器十三。

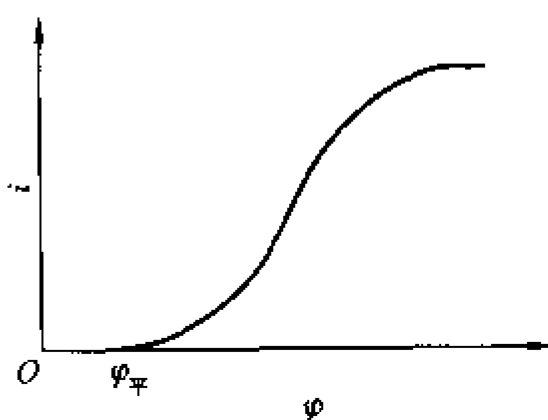
电极过程动力学实验的测量线路通常如图Ⅱ－13－3所示。

一、三电极体系

电化学测量所用电解池通常含有三个电极，工作电极(又称研究电极)、参比电极和辅助电极。测量仪器可通过反馈系统自动调节流过工作电极和辅助电极间的电流，从而控制工作电极和参比电极之间的电位，以达到恒定电位的目的；当应用恒电流技术进行测量时，仪器则根据设定值控制流过工作电极和辅助电极间的电流大小，同时记录工作电极和参比电极之间的电位随时间的变化。

二、恒电流极化曲线的测量

可通过电化学工作站对体系进行恒电流极化曲线的测量。对于每一个极化电流密度 i，可以测量出相应的电极电势 φ。根据实验直接测量得到的极化电流密度 i 和电极电势 φ 的数据，就可绘制电流极化曲线(即 $i-\varphi$ 曲线图)，如图Ⅳ－2－15所示。曲线的起始段表示单纯为电化学极化所形成的极化曲线。



图Ⅳ－2－15　极化曲线示意图

对于电化学极化，也就是电化学步骤为最慢步骤时，从电极过程动力学理论可导出极化公式为：

$$\eta = a + b\ln i \qquad (Ⅳ-2-12)$$

式中 η 为极化的超电势，$\eta=\varphi-\varphi_{平}$，（$\varphi_{平}$ 为平衡电势）。超电势与电流密度的对数成直线关系，这就是著名的塔菲尔（Tafel）经验式的表示形式。式中常数为：

$$a=-\frac{RT}{\alpha nF}\ln i_0 \qquad （Ⅳ-2-13）$$

$$b=\frac{RT}{\alpha nF} \qquad （Ⅳ-2-14）$$

根据超电势 η 与电流密度 i 的实验数据，通过图解法可求得常数 a 和 b，从而可求得电极过程动力学参数 α 和交换电流 i_0 等。

同时可再根据关系式

$$i_0=nFkc_O^{(1-\alpha)}\cdot c_R^{\alpha} \qquad （Ⅳ-2-15）$$

可求得电极反应的速率常数 k；式中 c_O 和 c_R 分别为电极反应的氧化态和还原态物质的浓度。

三、恒电势极化曲线的测量

恒电势法能够测绘完整的极化曲线，对金属溶解和金属钝化现象的研究非常有利。恒电势极化曲线的测量也可通过电化学工作站进行。它将研究电极的电势恒定地维持在所需要的数值，然后测量该电势下对应的电流值。

在实际测量中常采用的恒电势测量方法有两种：

（1）静态法。将电极电势较长时间地维持在某一恒定值，同时测量电流随时间的变化，直到电流值基本达到某一定值，然后改变不同的电势值，分别测量电流随时间的变化，以获得完整的极化曲线。

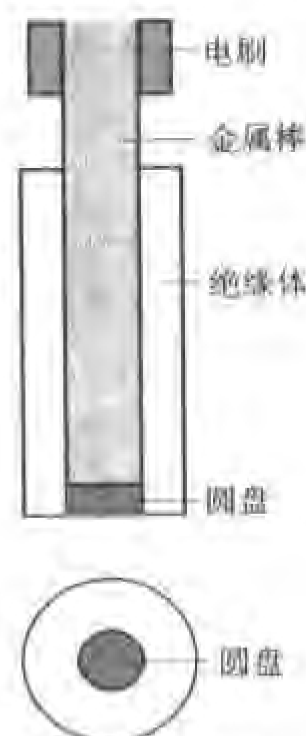
（2）动态法。控制电极电势以一定的速率连续地改变（扫描），并测量对应电势下的瞬时电流值，并以瞬时电流与对应的电极电势作图，获得整个极化曲线，如图Ⅱ-13-2所示。所采用的扫描速率（即电位变化速率）则根据研究体系的性质选定。循环伏安法也是动态法的一种技术。根据循环伏安实验结果可判断氧化还原反应体系的可逆程度。

四、旋转圆盘电极的应用

旋转圆盘电极是测定体系电化学参数的基本实验方法之一。它具有能建立一个均一的、稳定的表面扩散状态的特点。因此它可以应用于测定溶液中离子扩散过程的参数，也可以应用于研究固体电极的电化学反应动力学参数。

旋转圆盘电极的结构如图Ⅳ-2-16所示。电极中心是一根金属棒（如铜棒），棒的下端是研究电极的圆形光亮表面（即圆盘，如铂）。外面是绝缘体（通常用聚四氟乙烯或环氧树脂）。

旋转圆盘电极测量装置与一般极化曲线测量装置类似，只增加一个控制电极转速且连续可调速的装置。其中最重要的是圆盘电极和控制转速装置的设计，尤其是高速（有的可达 10 000 $r\cdot min^{-1}$）的旋转电极。



图Ⅳ-2-16 旋转圆盘电极结构示意图

旋转圆盘电极是轴向对称的，当电极以一定速度旋转时，电极下方液体将沿中心轴上升，上升液体被旋转的电

极表面抛向圆盘周边。理论可以证明圆盘电极上各点的扩散层厚度是相同的，而电流密度也是均匀的。计算表明，旋转圆盘电极上的扩散电流密度 i_d 与转速有以下关系：

$$i_d = -0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}(c_b - c_s) \qquad (\text{IV}-2-16)$$

而极限扩散电流密度 i_d^l 与转速的关系为：

$$i_d^l = -0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c_b \qquad (\text{IV}-2-17)$$

上两式中 n 为电极反应的电子得失数，F 为法拉第常数，D 为离子的扩散系数，ν 为溶液动力黏度系数，ω 为圆盘电极旋转角速度，c_b 为溶液浓度，c_s 为电极表面溶液的浓度。

旋转圆盘电极可应用于：

(1) 测量离子的扩散系数 D

在已知 c_b 和 ν 的情况下，测定极限扩散电流密度与对应的旋转角速度数据，然后将 i_d^l 对 $\omega^{1/2}$ 作图，可得一直线，从直线斜率值可求得扩散系数 D。

(2) 求电极反应的电子得失数 n

如果 D 已知，ν 和 ω 也已知，测定 i_d^l 与对应的 c_b，以 i_d^l 对 c_b 作图，也可得一直线，由直线斜率可求得 n。

(3) 同理，利用(Ⅳ-2-17)式的关系，还可以测定溶液浓度 c_b。测定时可以采用标准曲线法，也可以在已知 D、ν 的情况下，以 i_d^l 对 $\omega^{1/2}$ 作图，求出 c_b。

(4) 在旋转圆盘电极上获得的恒电流极化曲线测量数据，还可以求得电极反应的其他动力学参数。

Ⅴ. 参考资料

1 周伟舫主编. 电化学测量. 上海：上海科学技术出版社，1985. 185－194

2 Blurton K F, Riddiford A C. Shapes of practical rotation－disk electrodes. J Electroanal Chem, 1965(10): 457

3 列维奇著 B Т. 物理化学流体动力学. 戴干策，陈敏恒译. 上海：上海科学技术出版社，1965. 46

4 Bates R G. Determination of pH. 2nd ed. New York: Wiley－Interscience, 1973. 38

第三章　气相色谱技术在物理化学中的应用

Ⅰ. 引言

色谱学是现代分离分析的一种重要方法，而气相色谱是其中应用最广泛的一种技术。色谱法的基本组成为流动相和固定相两大部分，试样(或称第三组分)由流动相带动通过大比表面积的固定相的空隙，并在气相和固定相之间进行反复多次连续的热力学分配，利用试样中各组分之间性质的微小差异，达到分离的目的。显然，试样在两相间的分配情况与试样和固定相之间相互作用的热力学和动力学性质密切相关。因此，色谱方法不仅在分析、分离方面是一种重要的技术手段，而且在物理化学领域中也得到广泛应用。

由于色谱技术的迅猛发展，实际上它已有许多分支，通常可从以下几个方面加以划分。

一、按流动相和固定相的物态分类，以气体为流动相的称为气相色谱法，以液体为流动相的称为液相色谱法；另一方面，直接使用固体作为固定相的为气－固或液－固色谱法，而将液体涂布于大比表面积担体上形成固定相的称为气－液或液－液色谱法。

二、按固定相所处的形态可分为柱色谱法、纸色谱法和薄层色谱法。本书所涉及的主要为气相柱色谱法。

三、按分离原理大致可分为以下几类

1．吸附色谱

固定相为吸附剂，试样被固定相所吸附并在气－固两相间进行平衡。

2．分配色谱

固定相为液体，试样在流动相与固定液之间进行分配平衡。

3．离子交换色谱

固定相是一种离子交换剂。试样与固定相进行离子交换。

4．体积排阻色谱

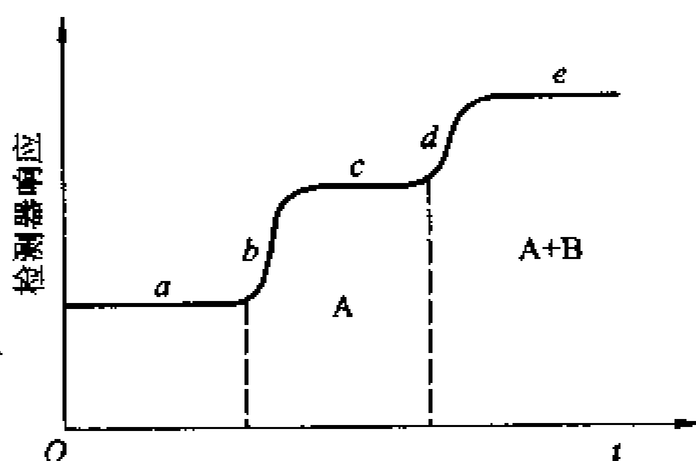
其分离机理是按照固定相对试样分子体积大小加以“筛分”而进行分离的。

四、按操作技术不同可分为脉冲进样、顶替、逆相气相色谱等方法。

1．脉冲进样色谱法或称冲洗法是色谱最常用的一种方法。将试样加到色谱柱的入口端，载气将其带进色谱柱，根据它与固定相互相作用的强弱，经一定时间就可流出色谱柱，随后进入检测器，信号经放大后，在记录仪上得一条近似于高斯分布的峰形曲线。由于采用间隙、瞬间进样方式，故称脉冲进样色谱；而流动相作为冲洗剂，将试样带出，故又称为冲洗色谱法。脉冲进样色谱法也是物理化学参数测定中使用最多的一种方法。

2．逆向气相色谱法（Inverse gas chromatography，简称 IGC）也常用于测定、研究各种物理化学参数。IGC 是各种吸附剂、催化剂、合成材料、分子筛、高分子聚合物等所具有的各种功能与性能表征的最有效的方法之一，可用于测定诸如聚合物玻璃化温度、结晶率、构型变化等；溶液和液膜的熔点、相转变等。

3．迎头色谱法也称前沿色谱法。将大量试样连续通过色谱柱，记录仪上可得到如图Ⅳ－3－1 所示的曲线。如试样只含有单一组分 A，进入检测器后，将被纯载气逐渐改变成含有一定浓度 A 的混合气，同时积分型检测器的响应值（记录仪上的曲线）将由基线 a 经曲线 b 而至平台 c，色谱图呈现台阶式曲线。若试样中含有两个组分 A 和 B，则在短暂的 c 段之后，将再次经 d 渐变为 e 段。迎头色谱法常用于研究吸附剂或催化剂的性能。



图Ⅳ－3－1　迎头色谱法曲线示意图

4．催化反应色谱是以催化剂为固定相，试样通过其表面时将发生催化反应，同时也发生吸附和脱附，这样可用于研究试样在催化剂表面上的状态。

5．顶替色谱是以一种对固定相作用更强的组分作为流动相，并以此来替代柱中原有试样的一种方法，在有机化合物分析中应用较多。

有关色谱仪的原理、构造和使用方法，请参见仪器十和实验八，以及有关专著。本章将简略

介绍气相色谱技术在物理化学方面的应用。

Ⅱ. 色谱学方法测定物理化学参数

通过色谱方法可以测定的物理化学性质主要涉及两类体系，物理化学平衡相关的热力学参数和动力学参数。第一类平衡参数包括：物质的物理性质，如潜热、沸点、蒸气压、相变参数等；溶液相互作用参数，如分配系数、活度系数、熵和焓变、络合常数、氢键强度、溶解度等；表面相互作用参数，如气－固吸附系数、液体表面、液－液界面吸附系数等。

第二类动力学参数包括：气体、液体扩散系数、界面的传质系数、吸附脱附速率常数、液相反应速率常数、固体表面反应速率常数等。同时，色谱还可用于测定相对分子质量、表面积、孔径分布、液膜厚度和聚合物参数等。

一、热力学参数测定

实验八以已烷在邻苯二甲酸二壬酯溶液体系为例，讨论了脉冲进样色谱试样在气－液两相间的分配系数、活度系数、溶解(气化)焓、偏摩尔溶解(气化)焓、偏摩尔超额溶解焓以及熵变和吉布斯自由能变化等热力学函数的测定，同时对气－固色谱过程的相应热力学函数关系也作了类比。

由于色谱柱体系本身处于较高压力下，因此比起经典方法来说更适合于研究高压条件下的热力学参数。另一方面利用有机同系物的某些热力学参数数值与碳数成线性关系的碳数规律，可以估算同系物中未曾实验测定的其他化合物的相应数据。利用 ΔH 和 ΔS 之间成线性关系的补偿效应，也可以对其他化合物试样色谱过程的熵变和自由能函数变化进行估算。

此外，气相色谱法还可用于维利系数的测定。实际气体状态方程式的主要修正项第二维利系数 B_{12} 反映了分子之间相互作用的特性。因此，它不仅是化工应用中很重要的一个参数，而且在理论物理上也有一定的意义。气体混合物的第二维利系数与混合物组成间的关系为：

$$B_m = x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22}$$

式中 x_1、x_2 分别为组分 1、2 的物质的量，B_{11}、B_{22} 分别为纯组分 1、2 的第二维利系数，B_{12} 为反应两组分分子间相互作用的第二交联维利系数。可利用脉冲进样气相色谱法进行测定。请注意！为了与维利系数的传统习惯用法相一致，这里组分 1 指试样，组分 2 为纯载气。请勿与实验八的符号混淆。文献上已有若干不同计算式可供使用，这里介绍两个较为简单的方程供参考：

$$\ln\gamma_1^\infty = \ln\gamma_p^\infty - B_{11} p_1^* / RT \qquad (\text{Ⅳ} - 3 - 1)$$

式中 γ_1^∞ 和 γ_p^∞ 分别为某一柱温 T_c 时组分 1 和压力 p 时的无限稀释活度系数，p^* 是 T_c 时纯组分 1 的饱和蒸气压。以 $\ln\gamma_1^\infty$ 对 $1/T$ 作图，由直线斜率可求得 B_{11}。该式可适用于除氦气外其他气体作载气时的情况。至于 B_{12} 的测定可采用下式：

$$\frac{\ln V_N - \ln V_N^0}{p_0 j_2^3} = \frac{2B_{12} - V_1^\infty}{RT_c} \qquad (\text{Ⅳ} - 3 - 2)$$

式中 V_N 为经过压力校正的净保留体积，即保留体积 V_r 与死体积 V_d 之差乘上色谱柱压力梯度校正因子 j_2^3：

$$V_N = j_2^3 (V_r - V_d)$$

$$j_2^3 = \frac{2}{3}\left[\frac{(p_i/p_0)^3 - 1}{(p_i/p_0)^2 - 1}\right]$$

V_N^0 可通过下式计算：

$$\ln V_N^0 = \ln \frac{x_1 RT}{\gamma_1^\infty p_1^*} - \frac{(B_{11} - V_1^*) p_1^*}{RT_c}$$

式中 V_1^* 为纯溶质的摩尔体积，V_1^∞ 为无限稀释时溶质的偏摩尔体积。可见，用(Ⅳ－3－2)式左项数值对相应的 $1/T_c$ 作图，从直线斜率可得 B_{12}。

根据一个或多个色谱柱上的保留值测定各种物理化学参数。色谱通过分子结构参数和分子间作用力与色谱保留值进行关联获得物理化学参数，是建立物质结构与其功效的关系（简称定量构效关系）的基础。所获得的热力学、动力学参数是建立药物设计模型，药物筛选指标的基础。这里以色谱保留值和分子结构参数测定有机化合物的辛醇－水分配系数（K_{OW}）为例，说明该方法的有效性。

辛醇－水体系认为是衡量生物肌体－水最具代表性的模型参数，药物在摄入体内后在血液－组织间的分配常用辛醇－水体系进行描述。因此，大量文献报道了相关的研究工作。

根据线性溶剂化作用能关系（LSERs 模型），有

$$SP = SP_0 + mV_W/s\pi + a\alpha_H + b\beta_H$$

SP 为物理化学参数或色谱保留值的对数值，m、s、a、b 均为方程的系数，V_W、π、α_H、β_H 分别为分子的范德华体积、极性相互作用力、氢键质子给予和接受能力参数。已有文献对大量化合物的上述参数作了报道。利用这些参数可以直接通过五个以上化合物的辛醇－水分配系数进行关联，求出方程中的各个系数，然后计算出各个化合物的辛醇－水分配系数。

对于大多数化合物来说，一些溶剂化参数可能是未知的，通过三种不同性质的色谱柱上测定的保留值，应用式（Ⅳ－3－3）相关联，可直接计算大量的各种化合物的性质参数。

$$\log K_{OW} = A_0 + \frac{mV_W}{100} + A_1 \log k'_1 + A_2 \log k'_2 + A_3 \log k'_3 \qquad (Ⅳ-3-3)$$

式中 $A_1 \sim A_3$ 均为方程系数，可通过实验测定五种以上已知化合物而得；$k'_1 \sim k'_3$ 为三种柱子上测定的保留值（容量因子或纯保留体积）。同理，各种体系的分配系数、溶解度参数等均可用类似的方法获得。

二、纯物质物性的研究

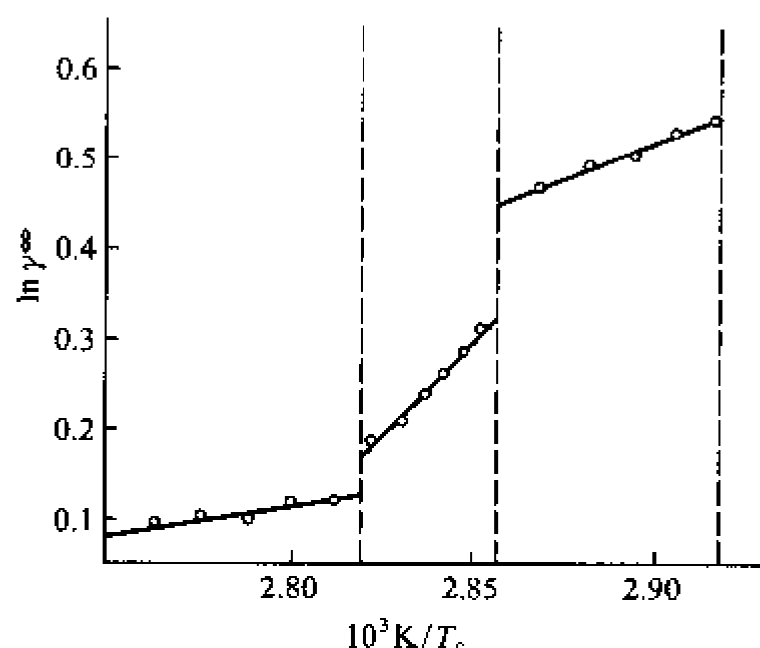
1. 相变

固定相以不同相的形式存在时，它对某一试样的溶解或吸附性质会有明显变化，因此，如以 $\ln V_g^0$ 或 $\ln \gamma^\infty$ 对柱温倒数 $1/T_c$ 作图，可发现有明显的转折点。色谱法特别适用于测定热效应很小以及几个相变温度相差不大的一些相变点的测定。例如，液晶的相变、高聚物的玻璃化转变温度等。图Ⅳ－3－2 为正壬烷试样在胆甾醇上的 $\ln \gamma^\infty - 1/T_c$ 关系。根据斜率突变点，可得其相变温度如下：



2. 汽化焓

由实验八已知，试样和固定液如能形成理想溶液时，偏摩尔混合焓等于零，此时偏摩尔汽化焓近似等于偏摩尔溶解焓。然而，绝大部分试样－固定液所形成的溶液并非理想体系。故采用下述方法进行测定可能还会更为准确些。



图Ⅳ-3-2 正壬烷-胆甾醇的 $\ln\gamma^{\infty}$ 对 $1/T$ 关系图

从色谱分析已知，在一定浓度下，脉冲色谱峰高与试样含量成正比。控制一定的进样量，则峰高与样品的饱和蒸气压成正比。根据峰高与 $1/T_c$ 的关系，即可求出一定温度范围内的平均摩尔汽化焓[9]。

3. 沸点

根据特鲁顿(Trouton)规则：

$$\Delta_v H_m / T_b \approx 85\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

和式(Ⅱ-8-13)可得

$$\ln V_g^0 \approx \frac{85}{RT_c} + C \approx \frac{11.5T_b}{T_c} + C \qquad (Ⅳ-3-4)$$

由 $\ln V_g^0$ 对 $1/T_c$ 作图，即可求得试样的沸点 T_b。该方法可适用于许多有机化合物。从原则上来说，采用不同固定相对积分常数 C 会有影响。可以用阿皮松 L 或非极性柱作固定液进行测定，也可以用毛细管柱进行测定。

4. 其他

气相色谱法还可用来测定试样的其他参数或性质。例如，蒸气压、路易斯相对酸碱性、有机同系物中某化合物的绝对熵、黏度、折光指数、摩尔质量以及空气湿度等。

Ⅲ. 吸附与表面性质

近年来，气-固色谱已成为研究吸附剂和催化剂的一个重要手段。除了在分析化学及热力学参数测定中常用的脉冲进样色谱法外，迎头色谱法应用的也较多，此外还有使用迎头冲洗色谱、吸附-热脱附色谱、程序升温色谱法、催化反应色谱等方法。

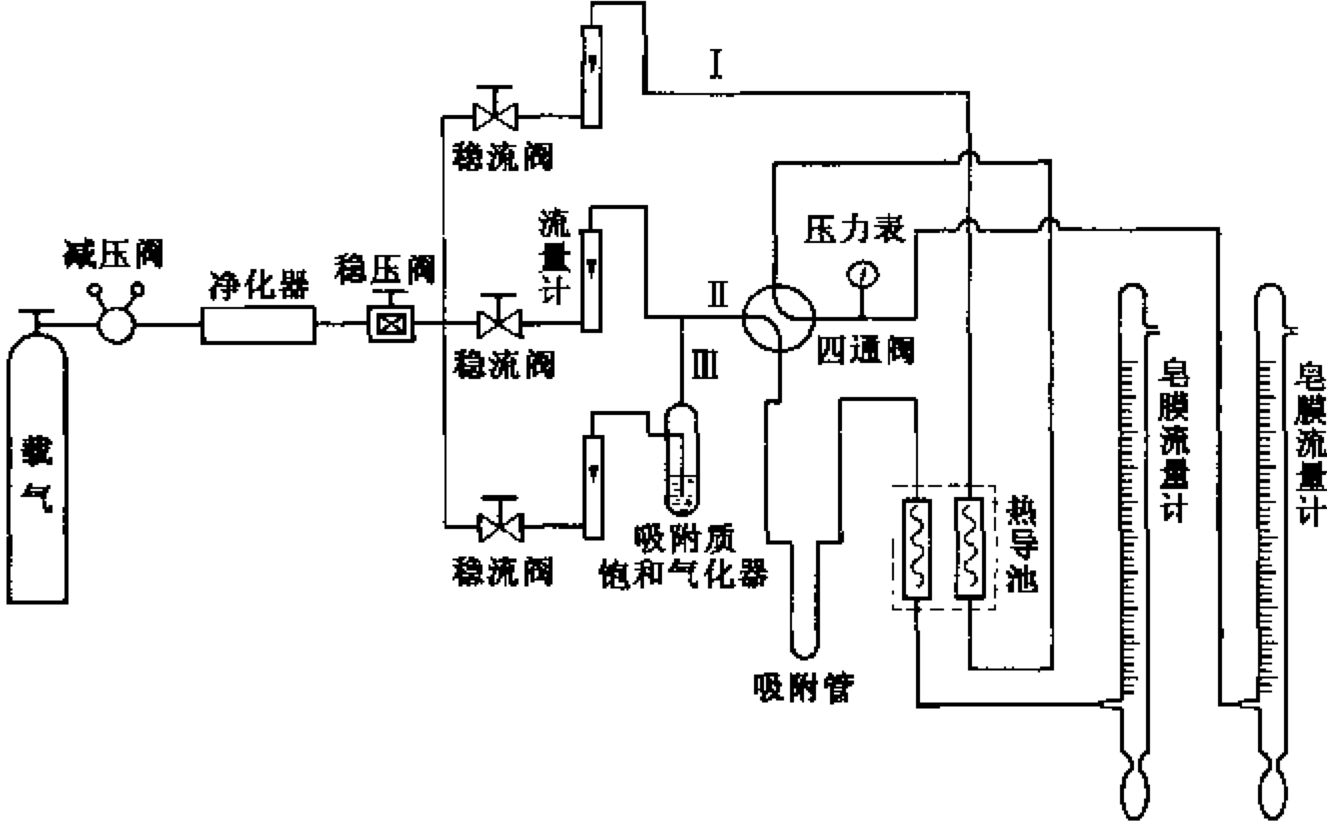
冲洗色谱法适用于研究低覆盖度下或各种条件下的化学吸附问题，如式(Ⅱ-8-20)所述也可以测定试样在固体表面上的初始吸附热。迎头色谱法可研究的吸附浓度范围较大，适用于测定各种易挥发有机溶剂在吸附剂上的吸附等温线及多孔物质的孔径分布。迎头冲洗色谱法兼有迎头色谱法和冲洗色谱法的优点，可由保留值计算比表面积的孔径分布。以吸附-热脱附方法用于测定吸附等温线或比表面积，可得满意的结果。结合技术第一章所述程序升温实验方法，可

以研究气体分子与固体表面的吸附、脱附和反应等特性。催化色谱法的问世,使得非稳态催化动力学问题的研究成为可能。下面略举数例作为学习的入门。

一、吸附等温线和固相比表面积的测定

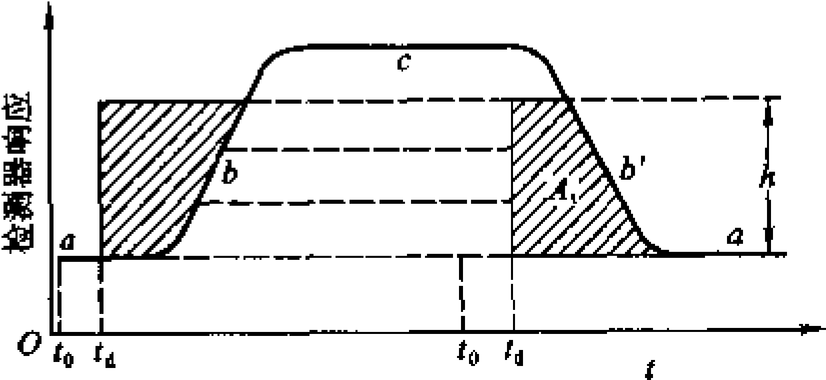
1. 迎头色谱法

在一定浓度下,吸附等温线大都为非线性,前述脉冲进样色谱理论就不能适用,迎头色谱法就成了主要的研究手段。对于纯物质试样来说,图Ⅳ-3-1只有 a,b,c 三个部分。如作若干个不同吸附物质相对压力时的曲线,可计算出各相应条件下固定相对试样的吸附量,绘制吸附等温线进而可计算出比表面积。实际上从一条迎头色谱曲线就有可能测定一条吸附等温线。这种方法称为迎头色谱特征点法。其实验装置如图Ⅳ-3-3所示。吸附管内装有一定质量的吸附剂,管内其余部分填以石英砂,可减少外扩散的影响。通常以苯或甲醇等作为吸附质,纯载气Ⅰ与载气Ⅱ+混合气Ⅲ的流速应基本一致。利用四通阀控制吸附和脱附过程。



图Ⅳ-3-3 迎头色谱法流程示意图

控制气路Ⅱ+Ⅲ中吸附质试样的相对压力得一迎头色谱曲线 $abcb'a$(如图Ⅳ-3-4所示),脱附曲线 $cb'a$ 将与吸附曲线大致相反,b 与 b' 是否对称,与吸附体系性质有关。



图Ⅳ-3-4 迎头色谱的吸附-脱附曲线

设把吸附曲线段高度分成若干等分,各点的相对压力即为:

$$(p/p_s)_i = \frac{h_i}{h}(p/p_s)_h \qquad (\text{Ⅳ}-3-5)$$

式中 h 表示曲线总高度，$(p/p_s)_h$ 为和 h 相应的相对压力(例如 0.20)，h_i 表示曲线的高度，$(p/p_s)_i$ 为和 h_i 相应的相对压力。与各点相应的吸附量计算式为：

$$\Gamma_i = \frac{KFA_i}{mu} \qquad (\text{Ⅳ}-3-6)$$

式中 Γ_i 为第 i 点的吸附量，单位是 $mol \cdot g^{-1}$；K 为热导池常数，其单位是 $mol \cdot mL^{-1} \cdot cm^{-1}$，可由实验标定；$F$ 为载气流量，单位是 $mL \cdot min^{-1}$；m 为吸附剂质量，单位是 g；u 为记录纸移动速度，单位是 $cm \cdot min^{-1}$；A_i 为从死时间起算的阴影部分面积(cm^2)。

将以上两式所得以(p/p_s)对 Γ 作图，数据代入 BET 方程，即可计算比表面积。测定孔径分布时，只要测定$(p/p_s)\approx 1.0$ 时的曲线。虽然可画出全吸附等温线，但孔径分布计算最好用等温线的脱附支，即由图Ⅳ－3－4 的脱附段 $cb'a$ 得到的吸附等温线。然后计算孔径分布。迎头法测定结果比特征点法较为精确、可靠，它与静态质量法的误差大约在 ±5% 以内。有关吸附等温线和 BET 方程可参阅实验二十六。

2. 热脱附法测定比表面积

利用比表面积测定原理设计而成的商品仪器在生产及科研中已得到广泛使用。该方法大致如下：在室温条件下，以一定比例(即一定分压)的氮气和氦气组成混合气连续通入装有待测吸附剂的色谱柱，载气中的氮被吸附在吸附剂表面上，色谱图上将出现一个负的吸附峰。取出液氮后，色谱图中将出现一个正的解吸峰。该峰面积与被吸附气体的量成正比。同样可利用 BET 方程加以计算。

二、程序升温色谱法

选择合适的一种或数种试样吸附在固体表面上，然后如技术第一章所述进行程序升温。在这过程中，已吸附的试样可能从表面脱附，可能在表面发生反应，反应产物或脱附或滞留在表面上，若在一定气氛中，气相分子也可能参与反应。所有这些皆属程序升温色谱法所研究的范畴。利用该方法，可以了解表面的均匀与非均匀性及其吸附性质、吸附中心的类型、密度和能量分布；了解催化剂的活性中心的类别、密度和强度分布，催化剂的作用机理和动力学参数，催化剂活性组分与载体及活性组分之间的相互作用等。在程序升温色谱法中，以色谱仪作为检测手段来对吸附质从催化剂表面脱附过程进行研究，这种方法占有较大比重。采用其他仪器，例如质谱仪也可以进行类似研究。但气相色谱仪以其简易、价廉及高灵敏度得到更为普遍应用。根据升温过程脱附曲线的出峰温度、峰的形状和大小，可以研究表面的性质及吸附质与固体表面的相互关系。对脱附过程进行动力学处理，可得反映表面性质的参数：表征表面键能的脱附活化能，反映表面吸附分子活动能力的频率因子以及反映吸附分子间相互作用程度的脱附级数。

假设吸附剂表面是均匀的，由记录仪上可以得到脱附曲线，如图Ⅳ－3－5 所示。

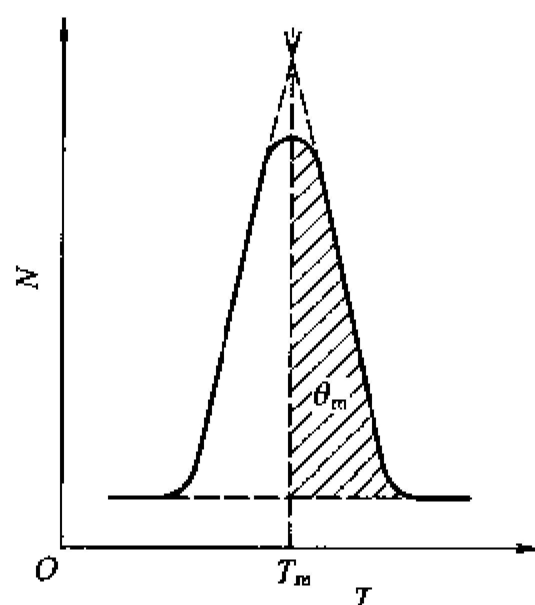
又假设吸附质的脱附为不可逆，且不受扩散效应和吸附质在固相表面上覆盖度 θ 的影响，则脱附速率 N 可表示为：

$$N = -\beta \frac{d\theta}{dT} = k_d \theta^n \qquad (\text{Ⅳ}-3-7)$$

式中 β 为升温速率，k_d 为脱附速率常数，n 为脱附级数。最后可导得：

$$2\ln T_m - \ln\beta = \frac{E_d}{RT_m} + \ln \frac{E_d}{\nu R \theta_m^{n-1}} \qquad (\text{Ⅳ}-3-8)$$

式中 E_d 为脱附活化能，ν 为频率因子，T_m 和 θ_m 分别为脱附曲线高峰时的温度及覆盖度。在 $n=1$ 时，改变若干个 β 值，由相应的 $(2\ln T_m - \ln\beta)$ 对 $1/T_m$ 作图，可从直线斜率算出 E_d，再由截距计算出 ν 值。如果 $n \neq 1$，因为 T_m 和 θ_m 有关，所以每次测定时起始覆盖度应该相同，式(Ⅳ－3－8)最后一项才可看作为常数。

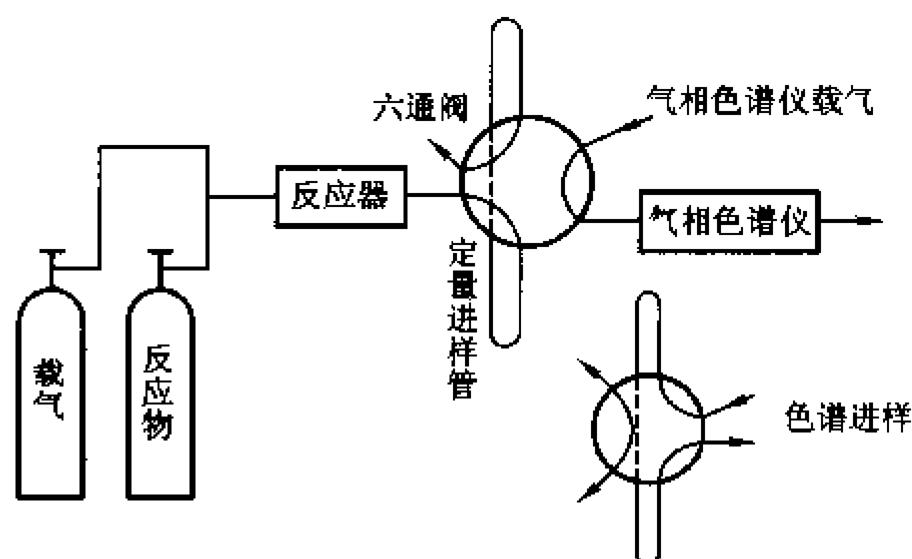


图Ⅳ 3－5　程序升温热脱附谱

程序升温色谱法已成功地用于研究催化剂的表面性能。例如，经 650 ℃灼烧的 Al_2O_3 在室温至 450 ℃范围内吸附氢气后，从脱附曲线可发现两个脱附峰，根据脱附级数和脱附活化能，可认为 H_2 以"准离解"的方式吸附在 Al^{3+} 和 O^{2-} 上。

三、催化色谱法简介

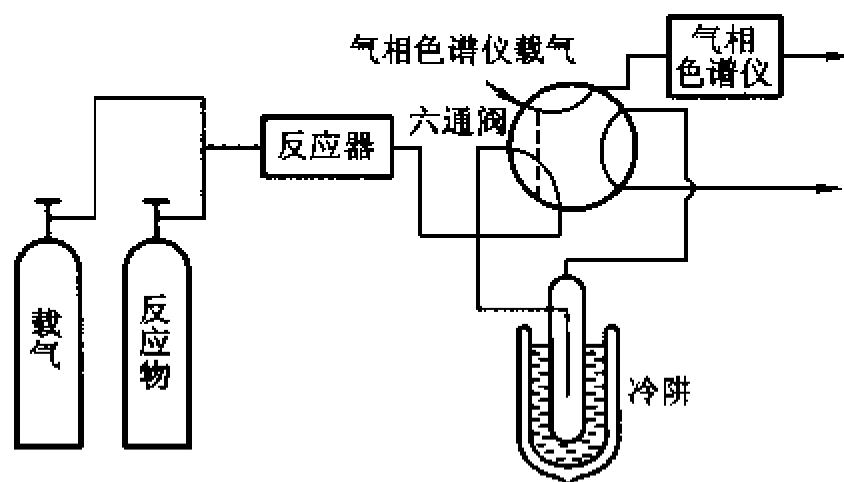
气相色谱法使得催化动力学的研究能够在非稳态条件下进行，它可提供更多的有关反应机理和动力学特性的信息。催化色谱法分为两大类：一类是连续流动法，一类是脉冲进样色谱法。前者流程参见图Ⅳ－3－6。



图Ⅳ－3－6　连续流动催化色谱法流程示意图

反应物和载气连续通入反应器，反应产物由六通阀间断地注入色谱仪进行分析。由于反应器和色谱仪直接相连，可使反应器微型化和产品分析自动化。该方法适用于一般催化动力学问题和催化剂寿命的测定。

图Ⅳ－3－7 是一种简单的脉冲进样催化色谱法流程图。反应物由载气带入反应器后，所有



图Ⅳ－3－7　脉冲进样催化色谱法流程示意图

反应产物连同未转化的反应物一起进入色谱柱进行分离，由于催化产物的组分一般比较复杂，且由于催化剂的吸附、表面反应等因素干扰了物质在色谱柱中的分离行为，使其分离效果不够理想。往往在反应器出口装上冷阱，先将从反应器流出的物质冷凝，然后加热气化，同时旋转六通阀，进行分析。

其他应用还可参阅有关专著。

Ⅳ. 几点讨论

一、脉冲进样色谱法的进样量非常少，因此可以认为试样在固定液中是无限稀释的，并服从亨利定律，分配系数为一常数；在气－固色谱的情况下，则是试样在固定相上的覆盖面积趋近于零，其吸附平衡常数也在一定范围内保持不变。

二、如仪器十中图Ⅲ－10－1 和Ⅲ－10－2 所示，色谱柱安装在控制良好的大容积、恒温室内，液体试样经气化成为蒸气迅速扩散，它在气－固两相间的动态平衡与真正静态平衡十分接近。所以可假设柱内任何点均处于气液平衡，气－固色谱所用固定相颗粒多为 60～80 目，孔隙表面均匀。气－液色谱的固定液以均匀薄膜涂布于大比表面积的惰性载体上，液膜厚度通常在 10^{-10} m 数量级。试样在固定相上的内扩散可以忽略。

尽管如此，固定相的颗粒度、比表面积、载体性质、固定液的用量和处理方法以及试样进样量的多寡、柱压和载气流量对测定结果都有影响。有的可以通过计算予以校正，有的必须在实验中严格按操作规定进行。另一方面，实验测得的数据与层析温度(即柱温)有关。尽管许多数据的温度系数并不大，但还需进行校正，才能得到热力学通用的 298 K 时的数据。

三、在脉冲进样的催化色谱法中，催化剂受载气吹扫，其表面活性中心处于"新鲜"状态，因此便于研究催化剂和反应物的最初作用情况及反应的进程，这种非稳态催化动力学研究更有利于揭示反应的机理，还可利用某些化合物研究催化剂的中毒效应及活性中心性质。如果设计合理，气相色谱法则可在接近反应的条件下研究催化剂的性能。

四、气相色谱法的局限性主要表现为：

1. 根据气相色谱法的特点，必然要选用高沸点低蒸气压的物质作固定相，而溶质则必须是易于气化的小分子化合物。两者的结构和性质往往相差悬殊，因此被研究的溶液体系受到一定限制。另一方面，脉冲进样气相色谱的进样量只有零点几微升，它分布于相对大量的固定液中形成"无限稀"溶液，即使是迎头色谱也只能研究"有限"浓度下溶液的某些性质。利用气相色谱法不可能研究少量固定液与大量小分子化合物形成的双液体系。

2. 催化色谱方法用于研究非一级反应动力学，在数据处理方面会有较大困难，若催化剂同时存在两种活性中心时，脉冲进样法和流动法所得结果会有所不同，特别是当反应物和产物在催化剂上吸附性能不同时更是如此。

尽管如此，色谱法以其快速、简单、高灵敏度、高效能等优点而得到极为广泛的应用。

Ⅴ. 参考资料

1 金鑫荣. 气相色谱法. 北京：高等教育出版社，1987

2 商登喜. 气相色谱仪的原理及应用. 北京：高等教育出版社，1989

3 杨锡尧，侯镜德. 物理化学的气相色谱研究法. 北京：北京大学出版社，1989

4 Grob R L(Ed). Modern Practice of Gas Chromatography. John Wiley and Sons, Inc, 1977

5 Gai Xian-e, Ma Chunrong, Zhu jing. ΔS^0 Calculation in gas chromatographic processes and ΔH^0 - characterised polarity of stationary phase. Thermochim Acta, 1990(164):111

6 Laub R J, Pecsok R L. Physicochemical Applications of Gas Chromatography. John Wiley and Sons Inc, 1978

7 蒋明谦.有机化合物的同系线性规律.北京:科学出版社,1980

8 Conder R, Young C L. Physicochemical Measurement by Gas Chromatography. John Wiley & Sons Inc, 1979

9 Mackle H, McClean R T B. Measurement of Heats of Vaporization by the method of Gas-Liquid Chromatography. Trans Faraday Soc, 1960(56):115

10 Katsanos N A, Rakintzis N, et al. Measurement of adsorption energies on heterogeneous surfaces by inverse gas chromatography. J Chromatography, 1999(A):103, 845

11 Zhang Xiangmin, et al. A method to estimate the Octanol-Air partition Coefficient of Semivolatile organic Compounds. Anal Chem, 1999(3834):71

第四章　流动法实验技术

反应物不断稳定地流入反应器,在其中发生化学反应,生成物则连续不断地从反应器流出,然后设法分离或分析产物,这类体系的实验方法和技术称为流动法技术。与其对应的,反应物非连续地进入反应器,产物亦不连续移去的所有实验方法和技术,均称为静态法技术。流动法技术的主要特点是:首先要产生和控制稳定的反应物流体;其次整个反应体系各处的实验条件,如温度、压力等,应长时间控制不变。流动法的许多优点是静态法所无法做到的,如容易模拟大规模的生产工艺,便于对反应体系进行自动控制,反应效率高,以及产物质量稳定等等。在石油炼制、石油化工和基本有机合成等现代化工生产中,已普遍采用流动法进行生产。

流动法技术在催化研究中具有特殊的重要性,它不仅可以方便地筛选和评价催化剂,选择催化剂所适宜的反应条件,而且可以测量催化反应的动力学数据和研究反应机理,为进一步生产工艺放大提供可靠的实验室研究基础。

流动反应体系有高压、中压和常压之分,其所需的设备和技术是不同的。本章仅就实验室的常压流动法体系的实验方法和技术作简要的介绍,主要叙述流体的加料方式,流速的控制,流量的测量,常用反应器的类型,反应体系各处温度控制和测量方法,产物分离、分析的常用方法等。

Ⅰ. 稳定反应物流体的产生和控制

对于实验室的流动法反应体系,通常总是使反应物以气相状态流入反应器。反应物为气体时,只要控制气体的压力和流速,就可以使气流稳定。反应物为液体时,则应设法使液体反应物气化,同时控制气化后的反应物流量不变。

一、稳定反应物流体的产生

1. 气体反应物的进料方式

催化反应常用气体作为反应物,如氢、氧、氮、氨、一氧化碳、二氧化碳、硫化氢、空气、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、丙烯等气体。实验室输送气体的方式是用这些气体的贮气钢瓶,借助钢瓶

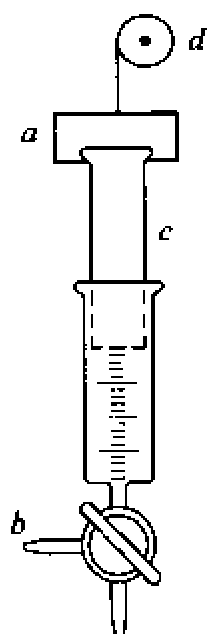
的压力把气体送入反应体系。如果没有现成的反应物气体贮气瓶，则需通过压缩泵将反应物气体压力提高，然后送入反应体系。许多有机和无机气体均可采用压缩泵升压送气的方法。

2. 液体反应物的进料方式

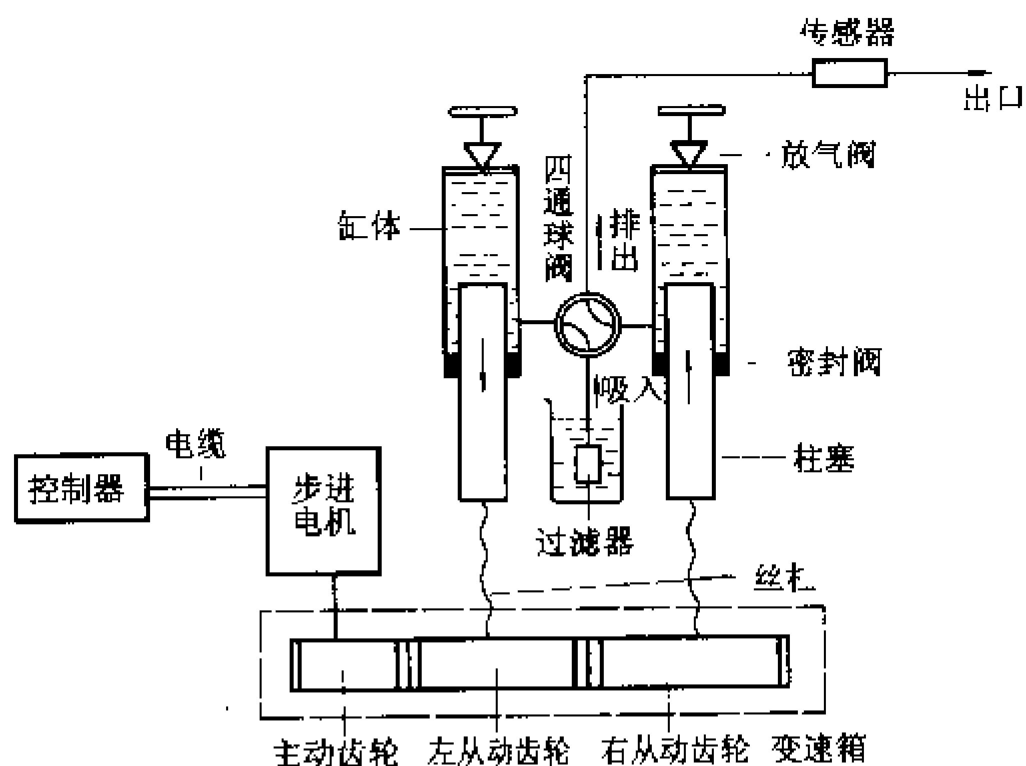
液体反应物通常用注射式加料器或柱式进料泵（又称平流泵），稳定地送入气化器。气化器一般保持在较高的温度下，使送入的液体反应物完全汽化，然后输入反应体系。

注射式加料器可由注射器改制而成，如图Ⅳ-4-1所示。a 为具有一定质量的金属套；d 为转速器，由同步电机和变速器组成。当转速器匀速旋转时，金属套 a 就把注射器的活塞 c 等速压下，并排出同体积的液体。b 是装料和标定时用的入口，通常注射器的刻度不够准确，故需另行标定。这种加料器的优点是不受系统压力的影响，但对于易挥发的液体，则因不断从注射器磨口间隙蒸发而影响压入速率，故需向磨口间不断滴入该液体，以减少这种影响。由于精度差、控制难以及难以实现自动化，这种加料方式现已基本不采用。

柱式进料泵已有多种商品型号，如北京东方科学仪器厂生产的SY-02A双柱塞微量泵，中科院上海原子核所科学仪器厂生产的YSB-Ⅱ型往复平流泵以及北京星达技术开发服务公司生产的LP-10C型平流泵。图Ⅳ-4-2为SY-02A双柱塞微量泵工作原理示意图。控制器驱动步进电机运转，通过齿轮传动使丝杠反向转动，从而使左、右两柱塞分别上、下运动。当左柱塞向上运动时，挤压缸内液体，通过四通阀向排出口排出液体；与此同时，右柱塞向下运动，右缸内体积膨胀，形成负压，通过大气压力将液体吸入右缸内。当左缸排尽时右缸正好吸满，此时装在右柱塞导杠上的压片恰好压上行程控制开关，给出换向信号，使步进电机反转，左缸变成吸液，右缸变成排液，如此往复，使排出口有连续液体输出。该微量泵是通过改变控制步进电机的脉冲频率，来调节步进电机的转速，从而实现对液体流量的控制。最近改进了的柱式进料泵其特点主要集中在将流量和压力的调节改为数字化，在面板上直接数字显示当前工作液的压力和流量，并配有标准接口与计算机连接，可实现自动化控制。如北京星达技术开发服务公司生产的LP-10C型平流泵。



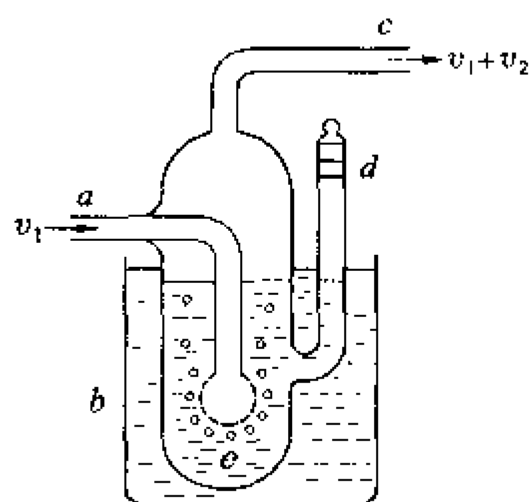
图Ⅳ-4-1 注射式加料器示意图



图Ⅳ-4-2 SY-02A双柱塞微量泵工作原理示意图

3. 气体和液体反应物同时进料的方式

气、液反应物同时进料，一般有两种方式。较常见的是将液体反应物通过微量泵加入气化器，同时向汽化器送入气体反应物，汽化器输出的就是气、液反应物的混合气体。另一种进料方式为通气饱和法，当气体反应物不溶于液体反应物，而且液体反应物有较大蒸气压时可用此法。图Ⅳ－4－3为通气饱和法加料器示意图，图中 a 为气体导入管，气体在 e 处以小气泡的形式冒出，将液体蒸气带走，混合气体从 c 管进入反应器。把此加料器放入恒温槽 b 中，只要控制恒温温度和通入气体的流速，就可以控制进料量和气液摩尔比。图中 d 是带磨口的液体加料口。



图Ⅳ 4－3 通气饱和法加料器示意图

气液摩尔比的计算方法如下：设通过液体的气体流速为 v_1(mL·min^{-1})，实验时恒温槽温度为 T，系统的压力为常压 p_a。气体 v_1 经饱和器后，由于带出液体蒸气，气流速率增大，设流速增值为 v_2，则出口处混合气体总流速为 v_1+v_2，总压仍为大气压 p_a，根据气体分压定律，得气液摩尔比 N 为：

$$N=\frac{v_1}{v_2}=\frac{p_a-p_s}{p_s}$$

上式中 p_s 为实验温度 T 时液体的饱和蒸气压，可从附录五表Ⅴ－5－12及有关手册查得。如果通过饱和器的气体被液体蒸气所饱和，则实际的气液摩尔比应与上式计算相符。在实际工作中，常要检查饱和器是否达到要求。具体检验方法是，恒温槽恒温 10 min 后，通入稳定流速的气体，将带出的液体蒸气用装有足够量硅胶的吸附管加以收集，吸附管应预先称量，并以冰盐水冷却。记录通气时间。经一定时间后称量收集的液体质量，再与理论计算值比较，二者相符说明饱和器符合要求。若实验值低于理论值，说明液体蒸发未达饱和状态，可提高气体的预热温度，以改善饱和情况。增加预饱和器，或增加气体与液体接触时间，对改进饱和状况有好处。应该指出，适当提高液位高度可增加气液接触时间，但饱和器上方应留有足够的空间，以防气液夹带现象发生，故液位也不宜过高。

二、稳定反应物流速的测量和控制

1. 液体反应物进料量的测量和控制

上面谈到通气饱和法液体进料量的理论计算和实际测量方法，而且指出只要控制气体的流速和饱和器的温度，便可以控制气液摩尔比和进料量。通气饱和法在化工生产中已得到普遍的应用，如甲醇空气氧化合成甲醛的工业生产，就是使空气通过蒸发器而将蒸发器中甲醇蒸气带出，然后进入反应器，并通过控制蒸发温度和液位的方法来确定反应混合气的氧、醇摩尔比。

实验室液体反应物的进料大多采用微量泵进料的方法，其进料量可通过调节步进电机的转速或柱塞的冲程来控制的。如 SY－02A 双柱塞微量泵的进料量是由四位拨码开关设定控制的，此开关设定值决定脉冲频率，脉冲频率控制步进马达转速，转速控制进料量。该微量泵的最大流速为 1000 mL·h^{-1}，四位拨码值从 1 到 9999，当拨码值为 A 时其进料量 Q 为：

$$Q=\frac{1000}{A}$$

但是，对于精确的测量，通常在微量泵前安装一根滴定管或计量管，液体反应物加入滴定管内，将滴定管与微量泵的进样管接通。微量泵工作时，由四位拨码开关设定的拨码值控制进料量，液料进料的流速由滴定管内液位的变化来实际测量。

2. 气体反应物进料量的测量

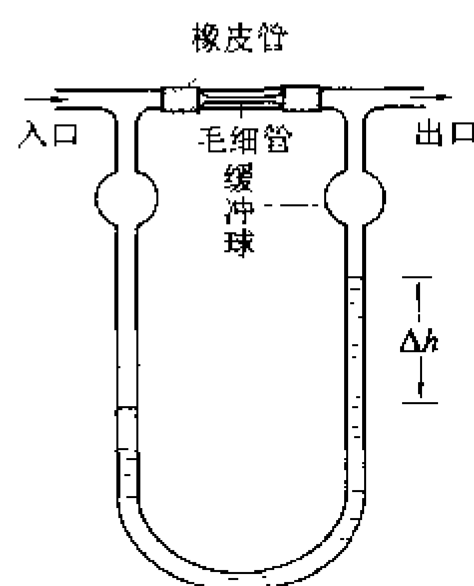
实验室测量气体进料量所用的仪器叫流量计或流速计，常用的有锐孔流速计、转子流速计、皂膜流量计、湿式流量计以及质量流量计，现分述如下。

(1) 锐孔流速计

锐孔流速计也叫毛细管流速计，其原理如图Ⅳ-4-4所示。根据柏努力定律，一个体系的总能量是固定的，流体流经锐孔时，其线速度增加(即动能增加)，而压力降低(即位能减小)，这样锐孔两端液面产生压差 Δh。当锐孔足够小或毛细管长度与半径之比大于100时，流速 v 和压差 Δh 之间有线性关系

$$v = f \cdot \frac{\Delta h \cdot d}{\mu} = \frac{\pi r^4}{8l} \cdot \frac{\Delta h \cdot d}{\mu}$$

式中 d 为流速计中所盛液体的密度，μ 为气体的黏度系数，f 为毛细管的特性系数，r 为毛细管半径，l 为毛细管长度。公式表明，当 v 一定时，$\Delta h \propto \frac{1}{r^4}$，由此可以根据气体流速的测量范围来选用不同孔径的毛细管。



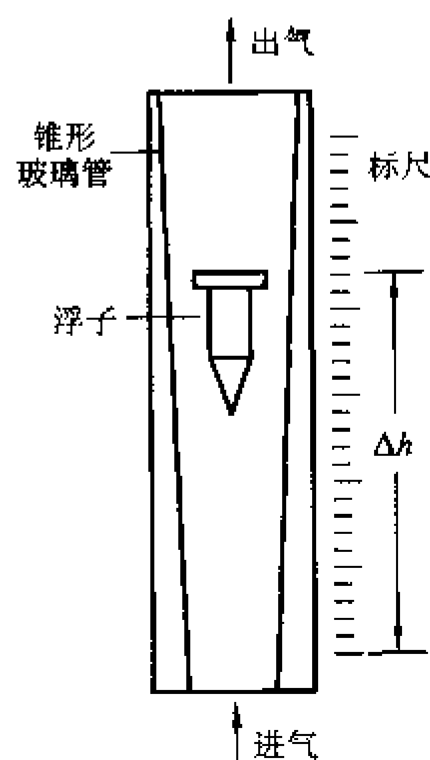
图Ⅳ-4-4　锐孔流速计示意图

应当指出，锐孔流速计的流速和液面差的关系一般不是计算得来的，而是通过实验标定出来的。标定 v 与 Δh 是线性关系时，需说明使用的气体和对应的毛细管，因为不同气体有不同的线性关系；就是对同一种气体，当换了毛细管后，v 与 Δh 的直线关系也与原来的不一样。

锐孔流速计中所盛液体可以是水、液体石蜡或水银等，视所用气体性质及流速范围而定。选择液体时，要求被测气体与液体不互溶，不起化学作用。为保证测量的准确性，锐孔或毛细管在使用和标定过程中均应保持清洁、干燥。

(2) 转子流速计

转子流速计(或称转子流量计)是目前工业上和实验室常用的一种流速计，其结构见图Ⅳ-4-5所示。它是由一个下部截面积略小的锥形玻璃管和一个可浮动并旋转自如的浮子所组成。浮子的顶部略大，有的顶部边缘还刻了斜槽，当流体自下而上流经锥形玻璃管时，浮子就在管中旋转不已，使之居中旋转又不触及管壁。所以浮子又称转子。由于玻璃管是倒锥形的，故转子在不同高度位置时，它与玻璃管壁间的环隙面积不相同，转子愈高，环隙面积愈大。



图Ⅳ-4-5　转子流速计示意图

当被测流体从底部进入流速计时，流过环隙的速度大，则静压力下降，转子底部流速小则静压力比环隙部分大，因而造成一个自下而上的推力作用于转子上。如果该推力大于转子的净重

力(转子自身重力减去浮力),转子必将上浮。随着转子上浮,环隙面积扩大,从而降低了环隙间的流速,缩小了转子顶、底部的静压力差,上推力随之下降。显然,当转子上浮到一定高度时,上推力和转子的净重力达到平衡,转子在玻璃管中的位置就不会发生变化。当流体流速增大(或减小)时,转子将在更高(或更低)的位置上达到新的平衡。这样,利用转子在玻璃管内平衡位置随流体流速变化的特性,便可测定流体的流速。

市售转子流速计,其玻璃管上的刻度是针对某一种流体的流速而刻的,如把针对某种流体的转子流速计用来测量别种流体的流速,因流体性质不同,刻度要加以校正,其校正公式为:

$$v_2 = v_1 \cdot \sqrt{\frac{d_1(d_f - d_2)}{d_2(d_f - d_1)}}$$

式中 v_1 为流速计上针对流体"1"的体积流速刻度值;v_2 为流速计用于测量流体"2"时相对于 v_1 刻度的实际体积流速;d_1 为流体"1"的密度;d_2 为流体"2"的密度;d_f 为转子材料的密度。

通常校正转子流速计时不用上式计算,而用皂膜流量计直接对其进行标定。

转子流速计的适用范围较宽,但因管壁一般都是玻璃制品,工作压力不能超过 4~5 个标准压力。测小流速时,转子选用胶木、塑料等;测大流速时,转子选用不锈钢材料。安装转子流速计时必须保持垂直。转子流速计既适用于气体流速的测量,也适宜于液体流速的计量。

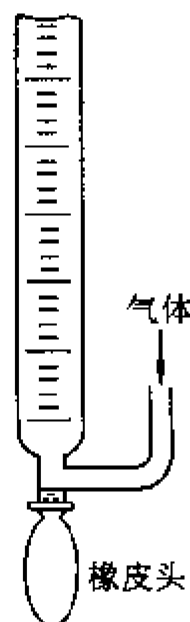
(3) 皂膜流量计

皂膜流量计是实验室里用于标定气体流速计和测定尾气流速的常用流量计。它可用滴定管改制而成,如图Ⅳ-4-6 所示。橡皮头内装肥皂水,当待测气体流过滴定管时,用手将橡皮头一捏,气体就把肥皂水吹起,在管内形成一圈圈的皂膜,沿管壁上升。用秒表记录某一个皂膜移动一定体积所需的时间,便可算出流速。

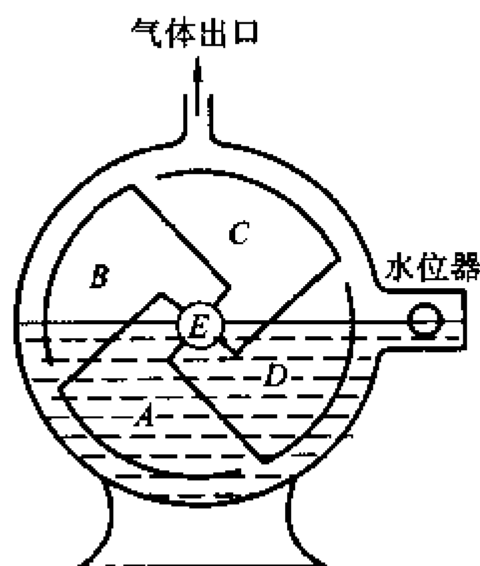
皂膜流量计的测定是间断式的,仅适宜于测定较小的气体流速($\leqslant 100\ \mathrm{mL \cdot min^{-1}}$)。皂膜流速计通常接在色谱仪的气路尾端,用于测量载气的流速。

(4) 湿式流量计

湿式流量计是实验室里常用的累积式体积流量计,其结构如图Ⅳ-4-7 所示。在流量计内部装有一个具有 A、B、C、D 四室的转鼓,转鼓的下半部浸没在水中。气体由中间 E 处进入气室,迫使转鼓转动而从顶部排出,其转动次数由记录器作出记录。图中所示位置表示 A 室刚开始进气,B 室正在进气,C 室正在排气,D 室排气将完。



图Ⅳ-4-6 皂膜流量计示意图



图Ⅳ-4-7 湿式流量计结构示意图

(5) 质量流量计

质量流量计，简称 MFM，主要用于对气体的质量流量进行精密测量和控制。在半导体和集成电路工业、特种材料学科、化学工业、石油工业、医药、环保和真空等领域的科研和生产中有着重要的应用。它具有精度高、重复性好、响应速率快、软启动、稳定可靠、工作压力范围宽等特点。其操作使用十分方便，可任意位置安装，并便于与计算机连接实现自动控制。可对气体的瞬时流量和累积流量进行精确计量。质量流量计由流量传感器，分流器通道，流量调节阀和放大控制电路等部件组成。流量传感器采用毛细管传热温差量热法原理测量气体的质量流量，具有温度压力自动补偿特性。将传感器加热电桥测得的流量信号送入放大器放大，放大后的流量检测电压与设定电压进行比较，再将差值信号放大后去控制调节阀门，闭环控制流过通道的流量使之与设定的流量相等。分流器决定主通道的流量。

3. 气体反应物进料量的控制

流动法技术的关键之一，是需要控制反应物流体稳定地、不断地以一定流量进入反应体系。对于气体反应物进料量的控制，主要应解决气源的稳压和稳流问题。

(1) 稳压阀

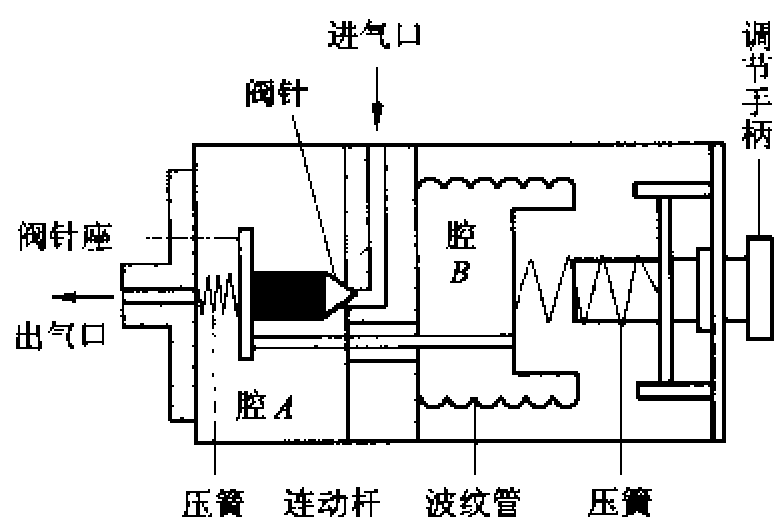
稳压阀用以稳定气流的压力。现以 WYF 型稳压阀为例，说明其工作原理(见图Ⅳ-4-8)。

这种阀是波纹管双腔式稳压阀。腔 A 与 B 通过连动杆与孔的间隙连通，当手柄调到一定位置后，系统达到平衡。如果出口气压有了微小上升，使 B 腔气压随之增加，波纹管向右伸张、针阀也同样右移，减小了针与座的间隙，因此流阻增大，则出口压力降到原有平衡状态。同理，当出口压力有微小下降时，系统也将自动恢复原有平衡状态，从而达到稳压效果。

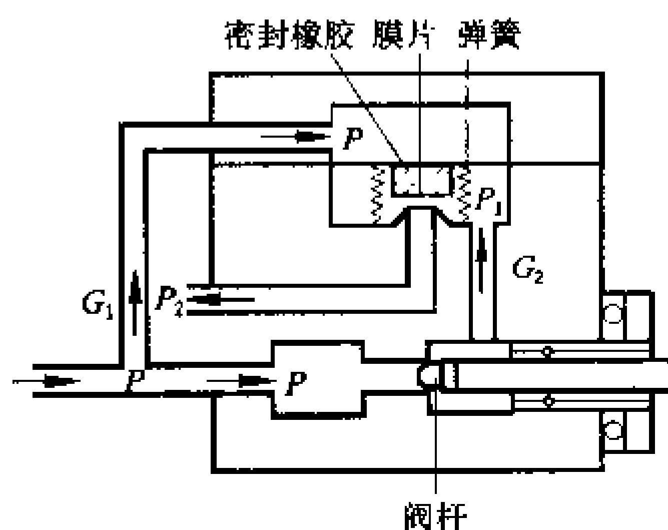
使用此种阀时入口压力不得超过 6 $kg\cdot cm^{-2}$，出口压力不得超过 4 $kg\cdot cm^{-2}$，一般以 1～3 $kg\cdot cm^{-2}$稳压效果较好。现在常使用定点稳压阀来达到使系统入口压力恒定，便于稳流阀工作的目的。

(2) 稳流阀

稳流阀用以稳定载气或待测气体的流速，WLF 型稳流阀的工作原理如图Ⅳ-4-9所示。



图Ⅳ-4-8 稳压阀结构示意图



图Ⅳ-4-9 稳流阀工作原理示意图

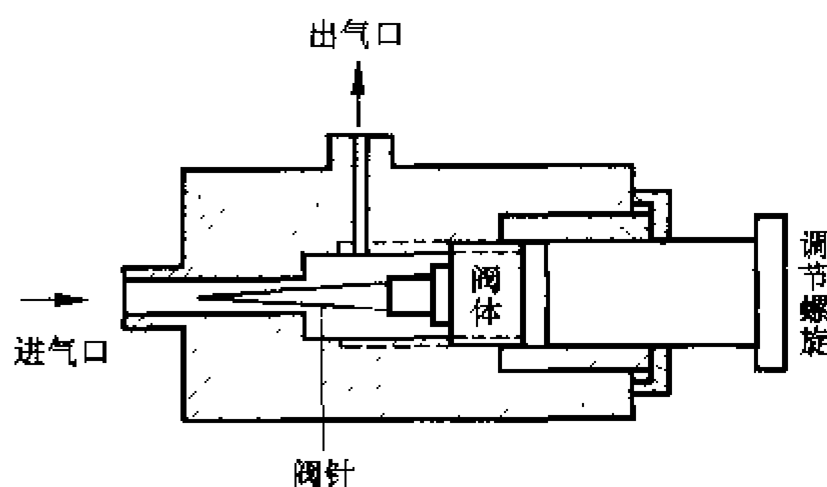
当输入压力为 p 时，在节流孔 G_1 通过的压力是 p，阀盖上的腔体压力也是 p，这时调节针形阀杆为一定位置，则在节流孔 G_2 处产生一个压力 p_1。该阀门中压缩弹簧本身有一向上作用

力，膜片受 p 的作用，有一个向下的压力，由于 p_1 克服膜片向下的压力，使密封橡胶与阀门间有一个不断振动的距离，这时在阀门中则有一个压力 p_2 输出。由于膜片不断地振动，使出口处有一个恒定的流量输出。使用时压力为 2 $kg \cdot cm^{-2}$，流量＜150 $mL \cdot min^{-1}$。

目前市售的稳流阀为多圈式，便于精确控制。只要事先进行标定，作出工作曲线，即可控制所需的气体流速。特点是重现性较好。

(3) 针形阀

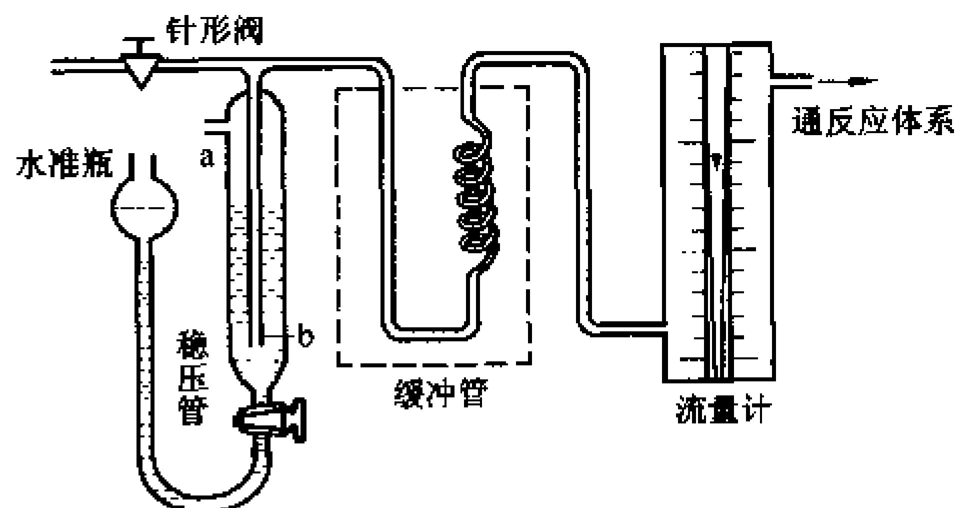
针形阀可以调节气体流速，控制气体进料量。市售商品有三种规格，调速范围分别是 0～500 $mL \cdot min^{-1}$，0～1 000 $mL \cdot min^{-1}$，0～5 000 $mL \cdot min^{-1}$，耐压 3～5 $kg \cdot cm^{-2}$。图Ⅳ－4－10 可说明其工作原理。主要部分由阀针、阀体和调节螺旋组成，阀针与阀体不能相对转动，调节螺旋与阀针或阀体可相对转动。当调节螺旋右转时，阀针旋入进气孔道，则孔隙减小，气体阻力增大，流速减小；当调节螺旋左旋时，孔隙加大，气体阻力减小，流速加大。



图Ⅳ－4－10 针形阀工作原理示意图

(4) 气体稳压装置

图Ⅳ－4－11 所示是实验室中常用的最简单的气体稳压装置，适用于表压小于 1 kg 的气体。低压气体经针形阀调到适当流速后，一部分经稳压管（内盛水或液体石蜡）的支管 a 排除，其余经缓冲管、流量计进入反应体系。让气体在稳压管的 b 处不断地均匀地冒气泡，约每秒钟 2～3 个气泡，就可以保持气体处于稳压状态。改变水准瓶的高低可以调节气体输送时的压力。缓冲管用内径小于 1 mm，长 1～2 m 的玻璃毛细管弯成，其作用是抵消出气泡时造成的流速波动，使气流保持平稳。这种方式由于不方便，而逐渐被定点稳压阀－稳流阀组合所代替。这种组合装置可以稳定压力 1～5 kg 范围的所有气体。



图Ⅳ－4－11 气体稳压系统流程示意图

Ⅱ．流动法常用的反应器

实验室内常用的属于流动法的反应器有固定床积分反应器、微分反应器、流动循环反应器、催化剂回转式反应器和微型催化反应器等。

一、固定床反应器

当反应气体通过固定催化剂床层时，催化剂粒子静止不动，这种反应器叫固定床反应器，常用玻璃管、石英管或不锈钢管制成。固定床反应器可分为积分式和微分式两种类型。

1．积分反应器

这种反应器是指催化剂用量较多，反应物一次通过后转化率较高（＞25％）的反应器。反应物以一定的流速通入反应器后，明显地发生了化学反应，沿催化剂层纵向有较显著的浓度梯度，在催化剂层始末两端的反应速度改变较大，反应物浓度沿流动方向下降，转化率则上升，整个反应器的反应速率是沿着催化剂层高各个部位反应速率的积分结果。

图Ⅳ－4－12为积分反应器的示意图，设催化剂的体积为 V_R，反应气体的流量为 v，单位体积催化剂的反应速率为 r，反应物的转化率为 y，如取催化剂层中微小的一层 dV_R 作物料衡算，则物料守恒关系是：

$$r\mathrm{d}V_R = v\mathrm{d}y$$

即

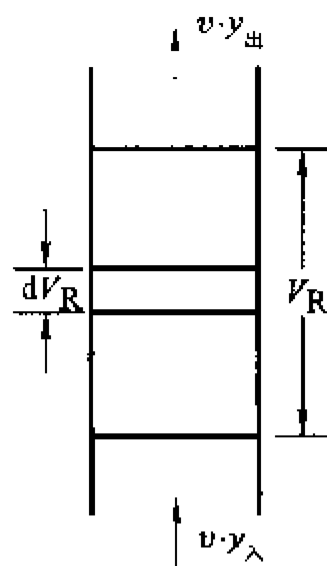
$$r = \frac{v\mathrm{d}y}{\mathrm{d}V_R} = \frac{\mathrm{d}y}{\frac{\mathrm{d}V_R}{v}}$$

因为体系稳定后，反应物气流量 v 为恒定值，所以

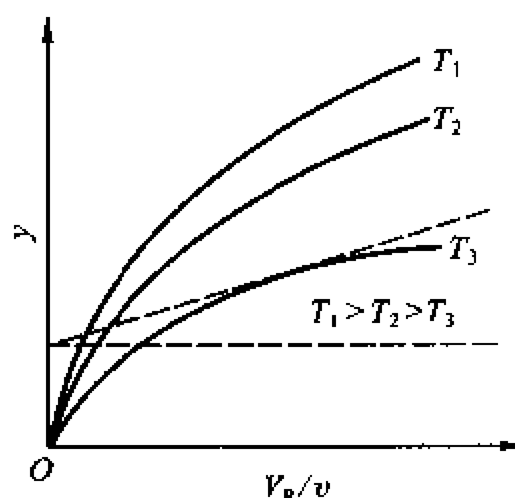
$$r = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\left(\frac{V_R}{v}\right)}$$

可有如下三种方法求得反应速率 r。

（1）图解微分法。实验时改变 V_R/v（可改变流量 v），测出相应的转化率 y，以 y 对 V_R/v 作图（见图Ⅳ－4－13），即得表示反应速率的等温线，这些等温线上任何一点的斜率就表示该点的反应速率 r。测定反应速率的此种方法称图解微分法。



图Ⅳ－4－12　积分反应器示意图



图Ⅳ－4－13　积分反应器的等温线图

(2) 近似级数法。把 y 对 V_R/v 的曲线关系写成级数形式

$$y=a\left(\frac{V_R}{v}\right)+b\left(\frac{V_R}{v}\right)^2+\cdots$$

根据实验数据用最小二乘法定出系数 $a,b,\cdots$,代入上式的微分式

$$r=\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\left(\frac{V_R}{v}\right)}=a+2b\left(\frac{V_R}{v}\right)+\cdots$$

这样可计算出任一个(V_R/v)下的反应速率 r 了。

(3) 积分法。把反应速率方程的微分式进行积分求得反应速率的方法叫积分法,速率方程的微分式可写成

$$\mathrm{d}\left(\frac{V_R}{v}\right)=\frac{\mathrm{d}y}{r}$$

将此式积分

$$\int_0^{\frac{V_R}{v}}\mathrm{d}\left(\frac{V_R}{v}\right)=\int_{y_{入口}=0}^{y_{出口}=y}\frac{1}{r}\mathrm{d}y$$

得

$$\frac{V_R}{v}=\int_0^y\frac{1}{r}\mathrm{d}y$$

由于反应速率 r 与转化率 y 有函数关系 $r=f(y)$,且这种关系随反应机理不同而不同,因此只有通过反应机理确定具体的函数关系后,代入式中积分才能求出反应速率。例如对于反应级数为一级的反应(无逆反应,无体积膨胀)$r=f(y)$的具体函数关系是 $r=kc_0\ln(1-y)$,代入上式并积分求得:

$$\frac{V_R}{v}=-\frac{1}{kc_0}\ln(1-y)$$

式中 k 为反应速率常数,c_0 为反应物起始浓度,V_R/v 为反应物在反应器内停留时间。

积分反应器由于转化率较高,不仅对取样和分析要求不苛刻,而且对于产物有阻抑作用和有副反应的情况下也易于全面考察。积分反应器设备结构简单,分析结果比较准确,接近于工业上的反应器,是实验室常用的反应器。积分反应器的缺点是因转化率较高而产生的热效应较大,管径即使很小,床层也难于维持恒温,此外,积分反应器的数据处理比较复杂。

另一种实用反应器的处理更为复杂,即提升管反应器。它是利用类似于脉冲进样的方式将反应物与初活性维持时间不长的催化剂发生接触,然后将失活的催化剂移开重新活化,另一个新鲜的催化剂迅速参与反应,以维持连续反应的进行。

2. 微分反应器

在构造上与积分反应器并无原则的区别,只是催化剂用量较少(有的甚至不到 1 g),以使转化率控制在很低的水平(<10%),在分析精度能够达到的范围内,转化率愈低愈好。反应物各组分的浓度沿催化剂床层变化很小,温度变化也极小,因此不仅沿催化剂层各截面上的反应速率视为相同,就是整个催化剂层内的反应速率也可以当作常数。这种反应器用于转化率较低的反应,反应器的尺寸也较小。当然,一个大的反应器当其反应速率缓慢到反应物浓度变化很小时,也可

当作微分反应器处理。此外，对于零级反应，在恒温下，由于反应速率与浓度无关，也可以认为是微分反应器。微分反应器所代表的动力学情况，相当于积分反应器中的一个截面，或一个微分区域 dV_R。

由于微分反应器的反应速率在转化率从 $y_{入口}$ 到 $y_{出口}$ 的整个范围内，可看作常数，因此有

$$\int_0^{\frac{V_R}{v}} d\left(\frac{V_R}{v}\right) = \frac{1}{r}\int_{y_{入口}=0}^{y_{出口}=y} dy$$

即

$$\frac{V_R}{v} = \frac{1}{r}(y_{出口} - y_{入口})$$

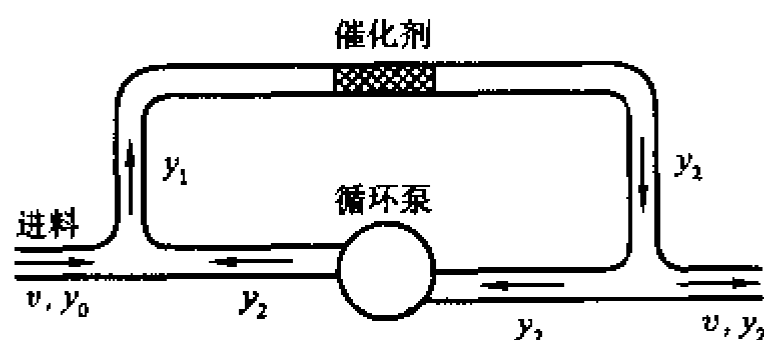
$$r = \frac{v}{V_R}(\Delta y)$$

式中 $\Delta y = y_{出口} - y_{入口}$ 是微分反应器的转化率，r 相当于组成等于平均转化率 $\left(\frac{y_{入口} + y_{出口}}{2}\right)$ 时的反应速率。实验时测定 v、V_R 及与此相应的转化率，便可求得反应速率 r。

微分反应器的优点是通过实验数据可直接求出反应速率，而积分反应器则不行。此外，微分反应器催化剂用量少，转化率低，所以容易做到等温。微分反应器的缺点是要求有灵敏而精确的分析方法，以便准确测定浓度的微小变化，另外，需要有高的气速，对于有比主反应慢得多的副反应不易测出来。

二、流动循环式反应器

为了消除反应器内的温度梯度和浓度梯度，使实验的准确性提高，而且又要克服由于转化率低而造成分析上的困难，可采用流动循环式反应器，这种反应器综合了积分反应器和微分反应器的优点，并避免了它们的缺点。它是由含有一定容积（V_R）催化剂的环路及循环泵所组成，循环泵可把反应后的部分气体循环回去，且循环气体的速率要大大地超过连续进料及出料的速率 v，其流程原理如图Ⅳ－4－14 所示。



图Ⅳ－4－14　流动循环反应器原理示意图

当系统稳定后，设原料气中所含产物浓度为 y_0，进口速率是 v，出口处反应物的转化率为 y_2，进催化剂床层前，原料气同循环气混合后，转化率是 y_1，入口处反应产物物料衡算关系如下：

$$vy_0 + vR_V y_2 = (1 + R_V)vy_1$$

等式左端为一份体积的反应物同 R_V 份体积的循环气混合后反应产物的总量，等式右端表示通过催化剂时反应产物的总量。

1．循环比

上式中 R_V 为循环比，即循环量与原料通入量之比。由上式整理得：

$$R_V=\frac{y_1-y_0}{y_2-y_1}$$

由实验测出 y_0、y_1、y_2 值后便可求出循环比。

2. 反应速率

单位时间内通过催化剂的气体流量为 $(R_V+1)v$，则反应速率为：

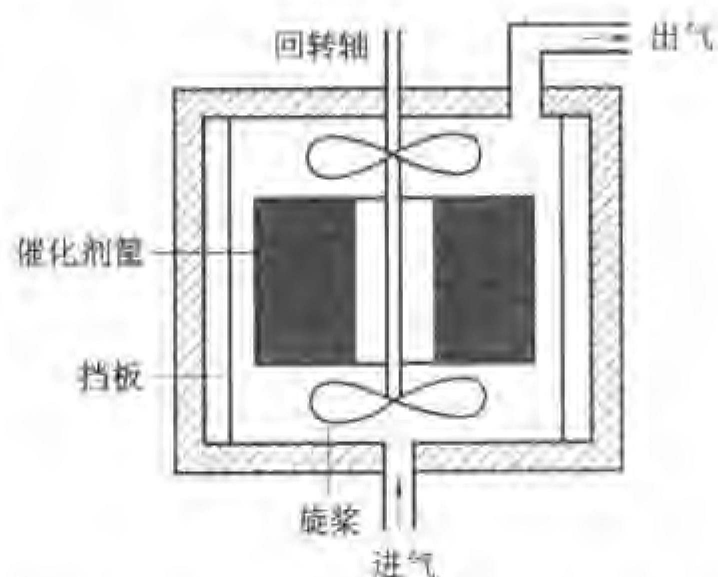
$$r=\frac{(R_V+1)v(y_2-y_1)}{V_R}=\frac{v}{V_R}(y_2-y_0)$$

可见，流动循环反应器的反应速率只与反应器入口和出口处产物的浓度差有关，而与循环比无关，实验中为便于测定常采用较高的循环比。

循环比 R_V 越大时，床层进出口的转化率 y_0 与 y_2 相差就越小，以致达到无浓度梯度的程度，则平均转化率为 $\frac{y_2-y_0}{2}$ 的反应速率 r 也就是出口的反应速率了，这就是微分反应器。但是此时进料与最终出料的浓度差别却是大的，因此分析上不会困难。

三、催化剂回转式反应器

如图Ⅳ－4－15所示，把催化剂夹在框架中快速回转，从而得以排除外扩散和达到气相全混及等温的目的。反应可以是分批的，也可以是气相连续的，催化剂用量可以很少，甚至一粒也可以，气－固相的接触时间也能测准。由于是全混式，数据的计算和处理都很方便。但是要把催化剂夹起来和保持密封，在装置结构上就要复杂一些，所有粒子与气流的接触程度是否相同也需要考虑。有人认为这类反应器胜过研究化学动力学的任何一个传统实验室装置，因为它能提供微分反应器的等温性，并能在积分反应器的转化水平上很容易求得反应速率的表达式。现在工业上也使用一种流化床（又称沸腾床）的反应装置，即催化剂可以以流动态形式存在于催化床中，减少了内外扩散，提高了反应效率。

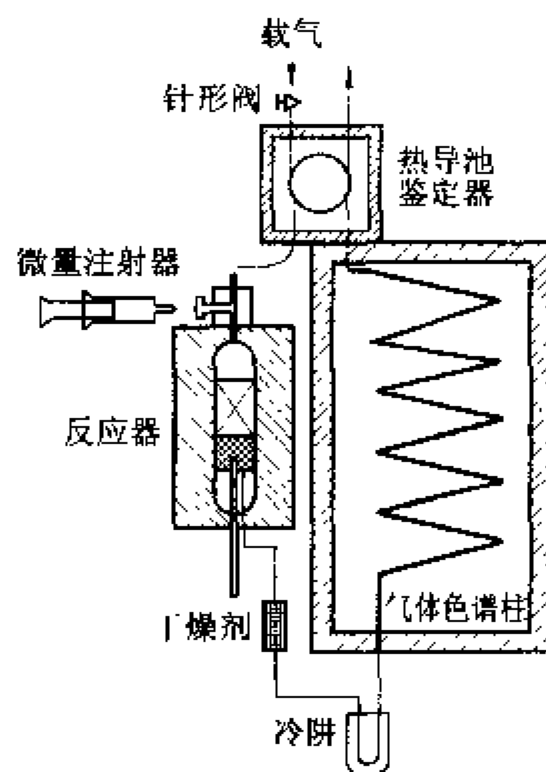


图Ⅳ－4－15　催化剂回转式反应器示意图

四、微型催化反应器

为了提高微分反应器测定结果的准确性，常采用比较灵敏的仪器来分析反应产物，通常是用色谱装置，因此这类反应器叫微型催化反应器。依设计的不同，有以下几种情况：

1. 把微型反应管直接联在色谱柱上(相当于色谱仪进样阀的位置),载气以恒定流速流经微型反应管、色谱柱、鉴定器后放空。反应物从微型反应管前边周期地注入,由载气带进微型反应管,反应后的产物经色谱柱分离,最后经鉴定器进行定性定量分析,如图Ⅳ-4-16所示。



图Ⅳ-4-16 微型催化反应器之一

2. 将反应物连续地以一定流速流经微型反应管进行反应,产物由六通阀取样,经色谱柱分离后进入鉴定器进行定性定量分析。

3. 把所研究的催化剂装入色谱柱内,使色谱柱处于催化反应所要求的条件(温度、压力、催化剂量等),以惰性气体或反应物之一做载气,反应物以脉冲方式由载气带入色谱柱(即催化剂层)进行反应,所得产物及剩余反应物立即在色谱柱上进行分离,由鉴定器进行定性定量测定。这种情况一般称作催化色谱。

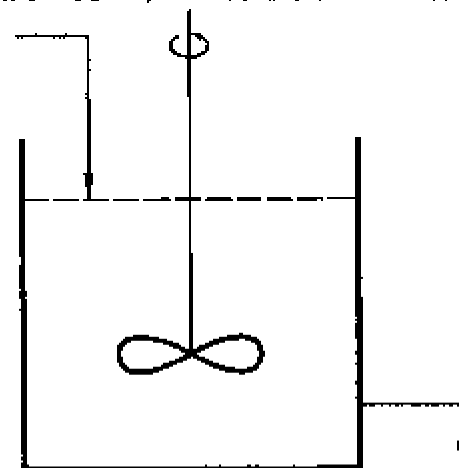
这类微型催化技术的优点是原料及催化剂用量极少,各组分均可快速测定,用于评价催化剂的活性、选择性、考察吸附性能、机理及副反应,均十分方便。但应指出,脉冲进料并不符合流动法技术的要求,使反应组分的吸附不是处于一种稳态,而是一个交变过程,反应产物的组成有时也不能反映催化反应的全过程,因此脉冲式微型催化反应器用于研究反应动力学还有困难。

Ⅱ. 流动法反应体系的实验条件控制

除了上述必须控制反应物稳定地连续地进入反应器,并根据所研究反应的特点选用或设计合适的反应器外,对于流动反应体系,还应该使各处的实验条件维持稳定不变。反应体系的各处实验条件是不可能相同的,但每一处的实验条件(如温度、压力及组分等)应保持不变,也就是说,整个反应体系处于稳态控制之下。

一、控制流体的流型

在连续操作的反应体系中,反应物的流动型式有两种极限的模式。第一种流动模式为活塞流式,其特点是流体在通过一个细长的管道时,每一小段流体都是齐头并进的,流体在管道的轴向上没有混合,流体中每一部分在管道中的停留时间都是一样的。对于管式固定床反应器,流体流动的型式基本上是活塞流式。在这样的反应器中,流体的组成和温度是沿管程或轴向递变的,反应的转化率也是沿管程不断增大的。但在管程中的每一处截面上,流体的组成和温度在时间的进程中是基本不变的。


图Ⅳ-4-17 全混流式反应器示意图

第二种流动模式为全混流式,如图Ⅳ-4-17所示。流体进入反应器后被充分混合,反应器内各部分的组成和

温度都是一样的，而离开反应器的流体在组成和温度上，也与反应器内流体相同。流体一旦进入反应器，就立即发生完全的混合，从而破坏了原来在管道中的活塞流式。反应器内的此种流动模式称为全混流式，其特征是各部分的组成和温度完全一致，但其中分子的停留时间却是参差不齐的。

在工业生产上连续操作的搅拌釜中，流动型式基本上是全混流式。对任何型式的反应器，流体在轴向混合的程度，也就是它的流动型式接近全混流式的程度。

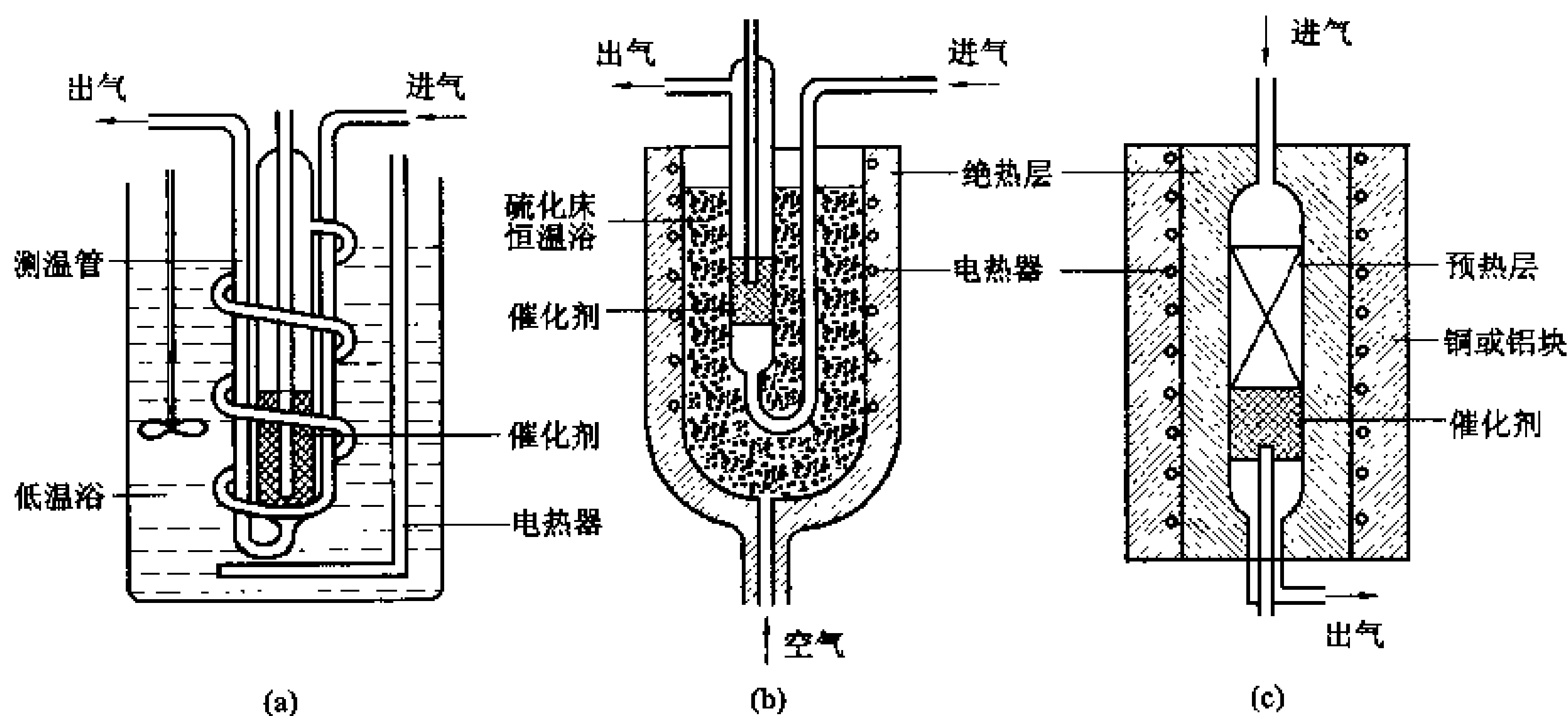
二、催化床等温条件的控制

用流动法研究催化反应动力学，催化床层各部分的温度应力求一致，无论是径向还是纵向，都要尽可能做到无温度梯度。但实现催化床层的等温反应条件，是实验技术上的一个难题。尽管可以借助现代的计算机来获得非等温条件的反应速度，然而为了准确得到动力学的函数形式，只有以等温条件为依据才是方便的。

为了控制催化床层的等温条件，通常要做到：

1．反应物在进入催化剂床层时已预热到反应温度。

2．反应管要足够细，管外的传热应足够好，力求床层径向和纵向温度一致。加强管外传热，通常要求反应管为不锈钢，管外可根据反应温度范围选用不同的传热方式。如图Ⅳ－4－18所示，(a)是以液体(水、油、石蜡等)作为恒温介质，(b)是以固体粒子的流化床(如流动砂浴等)作为恒温介质，(c)是在管外包一铜块或铝块作为恒温浴介质。



图Ⅳ－4－18　恒温浴示例图

3．对于强放热反应，有时还用等粒径的惰性物质来稀释催化剂，以求维持等温。但这样做可能会给动力学数据引进不能忽视的误差，所以稀释度应该适当。

此外，催化剂的装填技术也应充分重视，避免反应物泄漏或部分返混。对于固定床反应管，管的内径至少应为催化剂粒径的8倍以上，床层高度至少应为粒径的10倍以上，流体的线速度必须足够大，以排除内、外扩散的影响。

Ⅳ. 参考资料

1 浙江大学化学工程组.化学反应技术开发的理论和技术(Ⅶ).石油化工,1977(6):293

2 唐有祺.化学动力学和反应器原理.北京:科学出版社,1978.80

3 安德森编.催化研究中的实验方法:第一卷.中国科学院大连化学物理研究所译.北京:科学出版社,1987

第五章 真空技术

真空是泛指低于标准压力的气体状态。在真空下,由于气体稀薄,则单位体积内的分子数较少,分子间碰撞或分子在一定时间内碰撞于器壁的次数也相应减少,这是真空的主要特点。

真空度是对气体稀薄程度的一种客观量度,其最直接的物理量应该是单位体积中的分子数。不同真空状态体现该空间具有不同的分子密度。因此真空也指在标准状态下其每立方厘米的分子数少于 2.687×10^{19} 个的给定空间。但是由于历史沿革,真空度的高低通常用气体的压强来表示,气体的压强越低表示真空度越高。

早期,人们曾将 760 mmHg 规定为标准压力,后来发现汞有七种同位素,同一高度汞柱表现的压强并不是惟一的,要视其同位素的比例而定,所以第十届国际计量大会决定以帕斯卡(Pascal)来定义标准压力,即规定 101.325 kPa 为标准压力。现行的国际单位制(SI)中,真空度的单位和压强的单位均统一为帕,符号 Pa。

真空区域的划分,国际上尚未有统一的规定。在物理化学实验中通常按真空的获得和测量方法的不同,将真空划分为以下五个区域:

粗真空: $10^{2}\sim1$ kPa　分子相互碰撞为主,分子自由程 $\lambda\ll$ 容器尺寸 d;

低真空: $10^{3}\sim10^{-1}$ Pa　分子相互碰撞和分子与器壁碰撞不相上下,$\lambda\approx d$;

高真空: $10^{-1}\sim10^{-6}$ Pa　分子与器壁碰撞为主,$\lambda\gg d$;

超高真空:$10^{-6}\sim10^{-10}$ Pa　分子与器壁碰撞次数亦减小,形成一个单分子层的时间已达分钟或小时;

极高真空:10^{-10} Pa　分子数目极为稀少,以致统计涨落现象较严重,与经典的统计理论产生偏离。

在近代的物理化学实验中,凡是涉及到气体的物理化学性质、气相反应动力学、气固吸附以及表面化学研究,为了排除空气和其他气体的干扰,通常都需要在一个密闭的容器内进行,并且首先将干扰气体抽去,创造一个具有某种真空度的实验环境,然后将被研究的气体通入,才能进行有关研究。因此真空的获得和测量是物理化学实验技术的一个重要方面,学会真空系统的设计、安装和操作是一项重要的基本技能。

Ⅰ. 真空的物理基础

真空是指低于标准压力的稀薄气体的状态,因此了解有关稀薄气体的理论和现象是必要的。

一、气体分子运动的速率

某一容器中的气体,如不受外界因素的影响,会自动达到平衡状态,即气体的温度、密度、压

强等处处一致，这是由于气体分子在容器中不断相互碰撞，达到均匀分布的结果。但是，此时分子的速率并非相同。分子相互碰撞，使有些分子速率变大，有些分子速率变小，最后建立起麦克斯韦尔(Maxwell)速率分布，其分子运动速率函数为：

$$f(v)=\frac{1}{N}\frac{dN}{dv}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

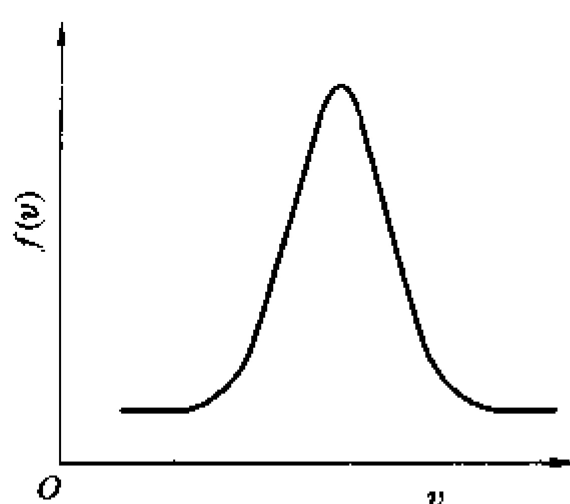
式中 v 为分子速率，m 为分子质量，k 为玻耳兹曼常数，T 为热力学温度。以 $f(v)$ 为纵坐标，v 为横坐标，可得某一温度下麦克斯韦尔速率分布函数图(如图Ⅳ－5－1所示)。

麦克斯韦尔速率分布函数图表明，分子速率分布于从 0 到 ∞ 的范围。但通常用到的是三个有代表性的数值，即

最可几速率 $v_m=\sqrt{\frac{2kT}{m}}$

平均速率 $\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

均方根速率 $\sqrt{\bar{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{m}}$



图Ⅳ－5－1　麦克斯韦尔速率分布函数图

表Ⅳ－5－1列出一些气体在15 ℃时的分子平均速率 $\bar{v}$。可见，不同气体的分子速率相差很大，而且多数气体分子的平均速率均比声速为快。分子速率与气体种类有关这一事实，被成功地应用于对 U^{235} 和 U^{238} 进行分离。扩散泵对 H_2 的抽速比对 N_2 的抽速大，也是由于它们的速率不同。

表Ⅳ－5－1　一些气体在15 ℃时的分子平均速率 $\bar{v}$

气体	H_2	He	H_2O	N_2	O_2	Ar	CO	CO_2	Hg
$\bar{v}$/m·s^{-1}	1693	1208	565	454	425	380	454	362	170

二、气体分子的平均自由程和碰撞数

气体分子速率达每秒数百米，但实际上如把一有气味的气体排放在房间内，其扩散速率远没有这么快。这是由于分子间相互碰撞，使其扩散速度小于气体分子运动速率。可以推导得同类分子的碰撞数为：

$$z=\frac{\sqrt{2}}{2}\pi\sigma^2 n\bar{v}$$

式中 σ 为分子直径，n 为单位体积的分子数，由式可算得处于单位体积内全部 n 个分子每秒的互相碰撞总数。实际上每一次气体分子碰撞都是两个分子，因此一个分子在单位时间内与其他分子的平均碰撞次数为：

$$z'=\sqrt{2}\pi\sigma^2 n\bar{v}$$

如果定义一个分子接连两次碰撞之间的路程为分子运动的自由程，则气体分子的平均自由程为：

$$\lambda=\frac{\bar{v}}{z'}=\frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n}$$

由上式可算得氢分子在 10^2 kPa、273 K 时的平均自由程约为 1.0×10^{-7} m；在 10^{-4} Pa、273 K 时的平均自由程约为 75.8 m。计算结果表明，在压强为 10^2 kPa 时，分子间的碰撞是主要的，此时分子平均自由程远小于容器的直径；但在压强为 10^{-4} Pa 时，分子平均自由程远大于容器的直径，故分子与器壁的碰撞是主要的。

三、分子与器壁的碰撞

如果容器是球形，可推导得单位时间碰撞于单位面积上的分子数

$$v=\frac{n\bar{v}}{4}$$

根据 $p=nkT,\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},k=\frac{R}{L},m=\frac{M}{L}$，则有

$$v=\frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}=\frac{L}{\sqrt{2\pi R}}\cdot\frac{p}{\sqrt{MT}}=2.655\times10^{20}\frac{p}{\sqrt{MT}}$$

式中 L 为阿伏加德罗常数，M 为摩尔质量，R 为摩尔气体常数，p 为气体压强(Pa)。v 值的单位为 $\mathrm{cm^{-2}\cdot s^{-1}}$。

显然，如果布满单位面积单分子层的气体分子数可由下式算出

$$N_m=\frac{2}{\sqrt{3}\sigma^2}$$

则将一个清洁的表面置于超高真空中，当某一气体进入，布满此清洁表面的时间为：

$$\tau=\frac{N_m}{\beta v}$$

式中 β 为粘着几率。如果 $p=10^{-7}$Pa，对于氧气分子，当 $\beta=1$ 时，可算得在清洁表面布满一个单分子层的时间约为 38 min。

克努森(Knudsen)对气体分子与器壁表面碰撞，然后从表面反射的现象进行了研究，指出碰撞于固体表面的分子都被表面所暂时吸附，在表面停留一定时间，再从表面漫反射。也就是说分子飞离表面的方向与分子原有的方向无关。由于分子在表面停留一定时间，分子就有可能与固体表面进行能量交换和动量交换。利用这一特点，可以用高温表面来加热气体，或用高速运动的表面来拖动气体分子。

四、气体在管道中的运动

气体在管道中流动的状态，可用雷诺(Reynolds)数判断，当雷诺数 $Re>2200$ 时，气体在管道中为湍流；当 $Re<1200$ 时，气体在管道中为粘滞流，此时气体的压强和密度仍较大，气体流动层次分明，各层有不同的速率，贴近管壁的气体因受管壁的摩擦作用流速近于零，而离管壁愈远的气体流速愈快；当压强继续降低至 $(\lambda/d)\gg1$ 时，管内的气体呈分子性流动，此时分子间碰撞忽略不计，流动完全由分子与管壁间的碰撞所决定。

对真空系统抽气，只是抽气开始的瞬间为湍流，随后很快便进入粘滞性流动，最后进入分子性流动。

粘滞性流动达到稳定时，单位时间流过管道的气体量为：

$$Q=\frac{\pi}{16}\frac{r^4}{\eta l}(p_1+p_2)(p_1-p_2)$$

式中 r 为管道半径，p_1、p_2 分别为管道两端的压强，l 为管道的长度。

分子性流动时，单位时间流过管道的气体量为：

$$Q=\frac{2}{3}\pi\frac{r^3}{l}\bar{v}(p_1-p_2)$$

从上式可知，分子性流动不仅与管道半径、长度、压强差有关，而且与气体分子的平均速率 $\bar{v}$ 成正比。

显然，不管气体在管道中是粘滞性流动还是分子性流动，气体通过管道的流量均可写成

$$Q=c(p_1-p_2)$$

即流量等于 c 乘上管道两端的压强差。定义 c 为管道的流导，其物理意义为单位压强差时的流量，单位是 $10^{-3}\ m^3\cdot s^{-1}$。流导 c 的大小既取决于管道的尺寸，也与流动的状况有关。如果将流量看作是电流，压强差看作是电势差，流导看作是电导，则可模仿电路分析对复杂的真空系统进行理论分析和计算。

Ⅱ．真空的获得

用来产生真空的设备通称为真空泵。由于真空的区域为 $10^4\sim10^{-13}$ Pa，达十几个数量级的宽广范围，所以产生不同真空度时常采用不同种类的真空泵。高真空或超高真空的获得，一般需用几种泵的组合系统。

真空泵的种类繁多，但按抽气的机理和方式可分为两大类。一类是压缩型的真空泵，将气体由特定容器压缩，然后排放至容器外。如利用高速水流将气体带走的水冲泵，利用膨胀－压缩作用的机械泵和隔膜泵，利用气体粘滞牵引作用的蒸气流喷射的扩散泵，以及利用分子牵引作用的分子泵等都属于压缩型的真空泵。另一类是吸附型真空泵，靠吸附方式降低特定空间的气体分子密度。如利用活性表面吸附气体的钛泵，利用深冷表面使气体碰撞粘附的低温泵，以及利用吸附剂降低气体分子密度的吸附泵等均为吸附型真空泵。

机械泵和扩散泵都要用特种油作为工作物质，因而对实验对象有一定的污染，但由于这两种泵价格较低，它们在实验室中还经常被使用。机械泵的抽气速率很高，但只能产生 $1\sim10^{-1}$ Pa 的低真空。扩散泵使用时必须用机械泵作为前级泵，可获得 $10^{-1}\sim10^{-7}$ Pa 的高真空或超高真空。隔膜泵、吸附泵和钛泵都属于无油类型泵，不存在油蒸气的沾污问题，它们串级使用可获得优于 10^{-6} Pa 的超高真空。分子泵是靠内圆筒高速机械运动使气体作定向流动，一般须与前级泵组合来获得高真空。低温泵是目前抽速最大，能达到极高真空的真空泵。

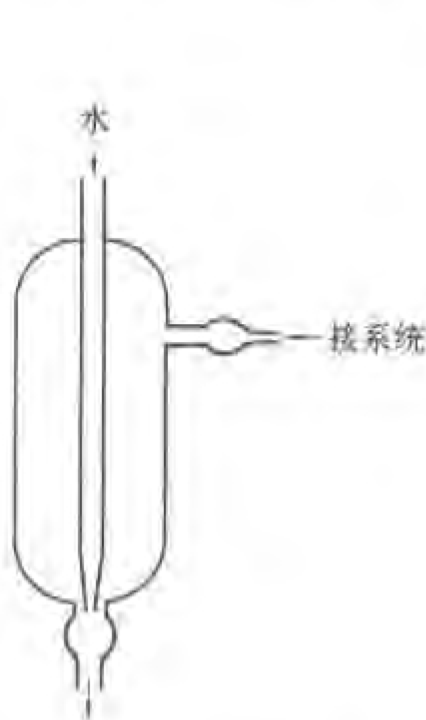
一、水冲泵

水冲泵的构造如图Ⅳ－5－2 所示。水经过收缩的喷口以高速喷出，使喷口处形成低压，产生抽吸作用将由系统进入的气体分子不断被高速喷出的水流带走。水冲泵能达到的极限真空受水的蒸气压所限制，20 ℃时极限真空约为 10^3 Pa。水冲泵在实验室主要用于抽滤或用于产生粗真空。

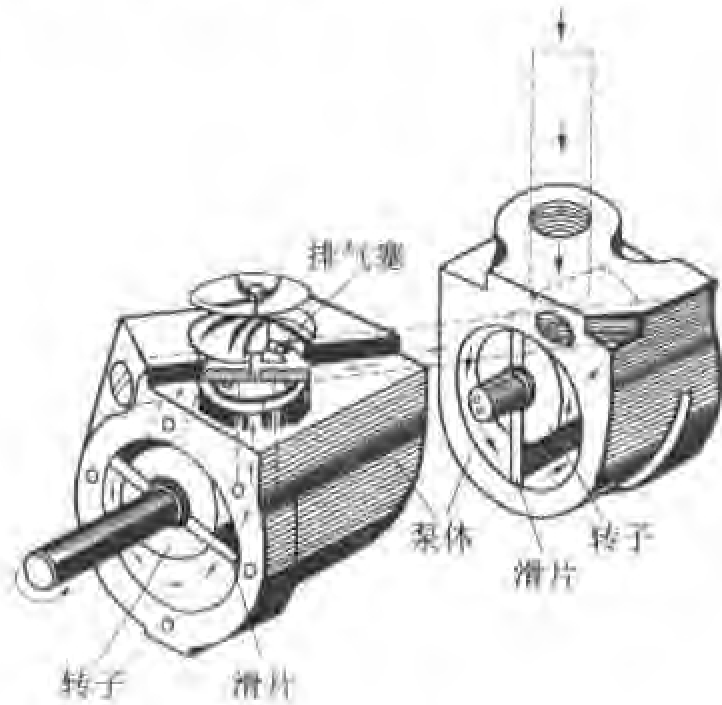
二、机械泵

常用的机械泵为旋片式泵，图Ⅳ－5－3 是一种双级串联旋片式泵的工作原理图。它由两个抽气级前后串联构成。每一级均由泵体、转子和滑片组成。转子在旋转时始终紧贴泵体缸壁上。镶在转子槽中的滑片，靠弹簧的压力也紧贴缸壁。由此使泵体的进、排气口被转子和滑片分隔成两个部分：进气部分和排气部分。当转子按箭头方向旋转时，进、排气部分随着滑片的伸缩，它们

的体积周期性的扩大和压缩。进气部分因体积扩大而压力降低，起着吸气作用。排气部分因体积压缩，起着排气作用。由于第一级的排气口与第二级的进气口串联，使第一级排出的气体由第二级吸入，再由第二级的排气塞排出泵外。这种串联结构的优点是使直接与被抽容器相接的第一级的反压力得到显著的降低，使泵能达到较大的真空度（约 10^{-1} Pa）。



图Ⅳ－5－2　水冲泵结构示意图



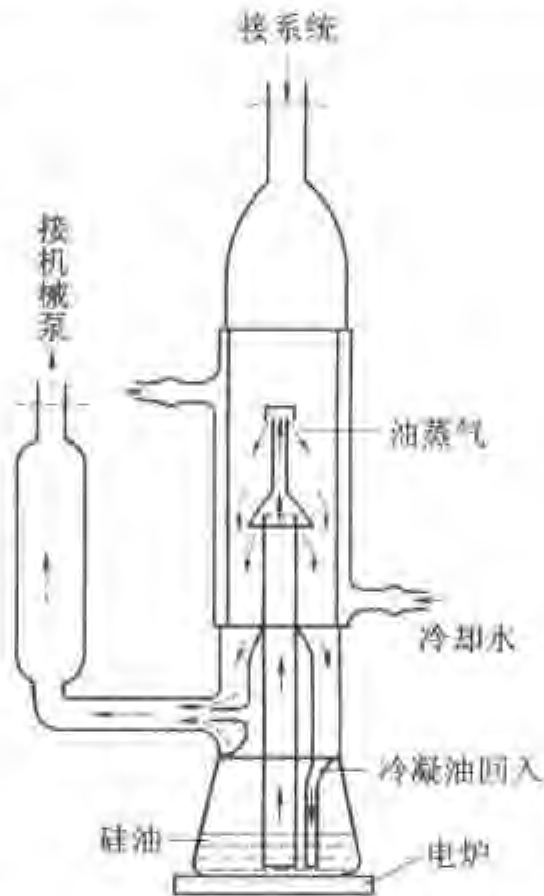
图Ⅳ－5－3　串联旋片式机械泵的工作原理图

为了减少漏气和润滑冷却机件，其排气阀以下的部分全部浸在蒸气压较低又有一定黏度的机械泵油内。

使用机械泵必须注意：(1) 如被抽气的实验系统有易凝结的蒸气或挥发性液体或腐蚀性气体，则不能直接用机械泵对系统抽气，应在系统和泵的进气管之间串联冷凝器、洗气瓶或吸收瓶，以除去上述气体。(2) 泵的进气管前要连接一个三通活塞或加装与机械泵同步开关的电磁阀。在机械泵停止运行前，应先通过三通活塞使泵的进气口与大气相通或通过电磁阀放气使两边压力平衡，以防泵油倒吸污染实验系统。

三、扩散泵

扩散泵的原理是利用一种工作物质高速从喷口处喷出，在喷口处形成低压，对周围气体产生抽吸作用而将气体带走。这种工作物质在常温时应是液体，并具有极低的蒸气压，用小功率的电炉加热就能使液体沸腾气化，沸点不能过高，通过水冷却便能使气化的蒸气冷凝下来。过去用汞作为工作物质，但因汞有毒，现在通常采用硅油。图Ⅳ－5－4是扩散泵的工作原理图。硅油被电炉加热沸腾气化后，通过中心导管从顶部的二级喷口处喷出，在喷口处形成低压，将周围气体带走。而硅油蒸气随即被冷凝成液体回入底部，循环使用。被夹带



图Ⅳ－5－4　扩散泵工作原理示意图

在硅油蒸气中的气体在底部聚集，立即被机械泵抽走。

在上述过程中，硅油蒸气起着一种抽运作用，其抽运气体的能力决定于下面三个因素：硅油本身的摩尔质量要大；喷射速度要高；喷口级数要多。现在用摩尔质量大于3000以上的硅油作工作物质的四级扩散泵，其极限真空度可达到 10^{-7} Pa，三级扩散泵可达 10^{-4} Pa，实验室用的油扩散泵其抽气速率通常有 60×10^{-3} 和 300×10^{-3} $m^3\cdot s^{-1}$ 两种。

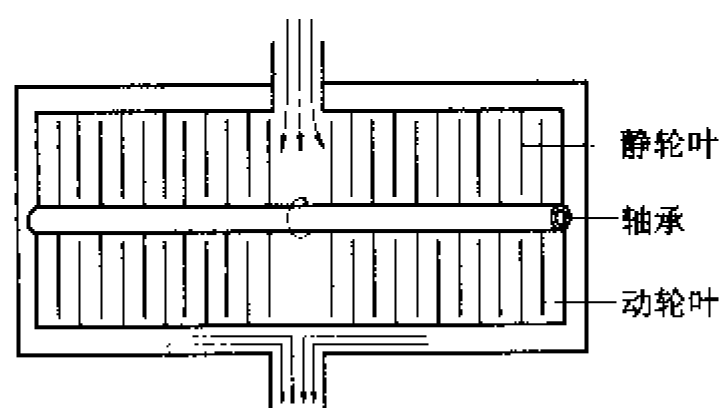
油扩散泵必须用机械泵作为前级泵，将其抽出的气体抽走，不能单独使用。扩散泵的硅油易被空气氧化，所以使用时应用机械泵先将整个系统抽至低真空后，才能加热硅油。硅油不能承受高温，否则会裂解。硅油蒸气压虽然极低，但仍会蒸发一定数量的油分子进入真空系统，沾污被研究对象，因此一般在扩散泵和真空系统连接处安装冷凝阱，以捕捉可能进入系统的油蒸气。

四、分子泵

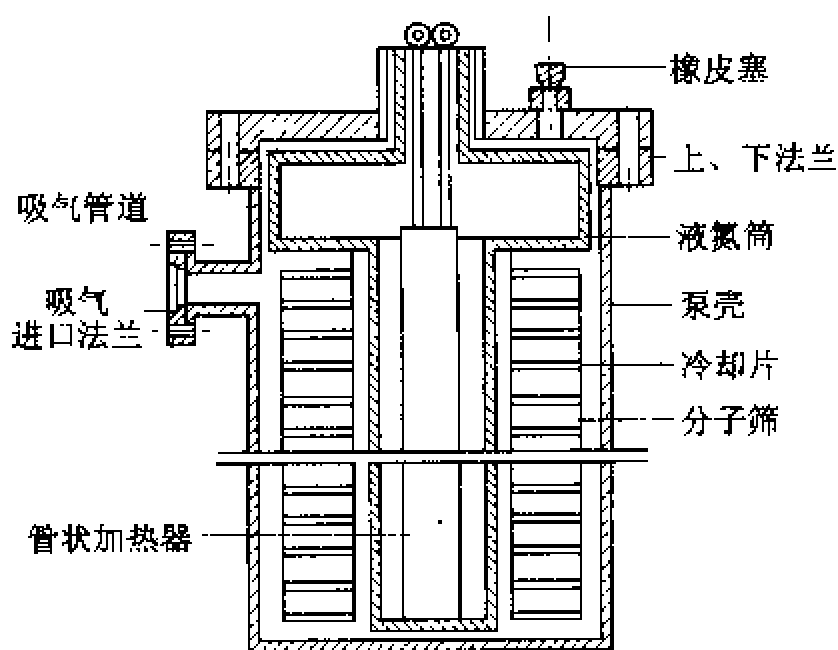
分子泵是一种纯机械的高速旋转的真空泵，其工作原理见示意图Ⅳ－5－5。高速旋转（10 000～75 000 $r\cdot min^{-1}$）的涡轮叶片，不断对被抽气体分子施以定向的动量和牵引压缩作用，将气体排走。分子泵的动轮叶与静轮叶间距仅数毫米，两者相间排列，且叶面角相反，从而达到最大的抽气作用。由于轴承上有润滑油，故分子泵不是严格的无油泵。目前已制成一种磁悬浮轴承，转速更高，可方便地获得小于 10^{-8} Pa 的超高真空。

五、吸附泵

吸附泵的全名为分子筛吸附泵。它是利用分子筛在低温时能吸附大量气体或蒸气的原理制成的，其特点是将气体捕集在分子筛内，而不是将气体排出泵外。其结构如图Ⅳ－5－6所示。



图Ⅳ－5－5　横式涡轮分子泵工作原理示意图



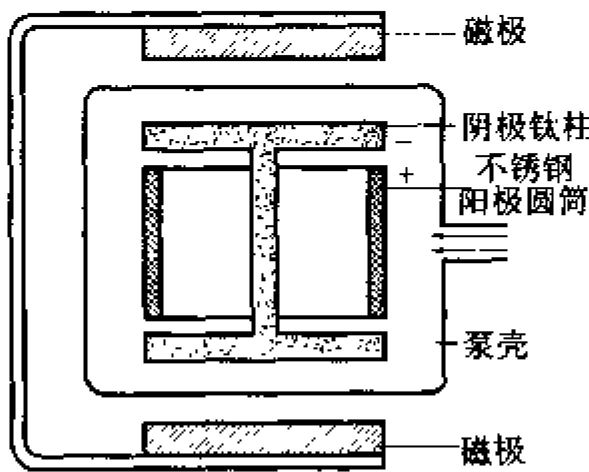
图Ⅳ－5－6　吸附泵结构示意图

分子筛是人工合成的无水硅铝酸盐结晶，其内部充满着孔径均匀的无数微孔空穴，约占整个分子筛体积的一半。当向液氮筒中灌入液氮后，分于筛因被冷却到低温，能大量捕集待抽容器中的气体，极限真空度可达约 10^{-1} Pa。由于吸附后的分子筛可通过加热脱附活化，反复使用，因此吸附泵的使用寿命较长，维护方便。吸附泵可单独使用，其优点是无油，但工作时需消耗液氮。通常吸附泵用作超高真空系统中钛泵的前级泵。

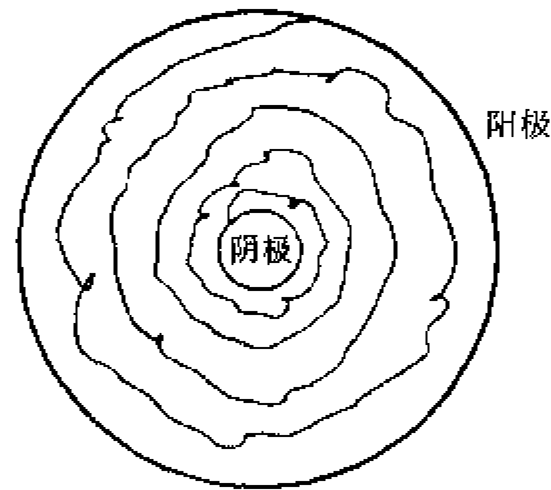
六、钛泵

钛泵的抽气机理通常认为是化学吸附和物理吸附的综合，而以化学吸附为主。钛泵的种类

很多，这里介绍一种磁控管型冷阴极溅射离子钛泵，其结构见图Ⅳ－5－7。阳极为不锈钢圆筒，阴极为钛柱，两极之间加 3～6 kV 高电压。泵壳由不锈钢制成，置于 0.13～0.15 T 的磁场中。泵内空间的游离电子在电场作用下被阳极加速，将遇到的气体分子电离，形成的正离子打在阴极钛柱上，产生二次电子。这些从冷阴极发射出来的二次电子，径向被拉向阳极，同时受磁场作用发生偏转，因此沿如图Ⅳ－5－8 所示的轮滚线轨迹绕轴运动，并不断撞击所遇到的气体分子，使气体电离，形成潘宁放电。放电后，圆筒内气体电离所产生的正离子，因质量大而不受磁场约束，在电场作用下迅速击阴极，在阴极上引起钛溅射。溅射的活性钛在圆筒内各处形成钛膜，大量吸附泵壳内的气体分子。气体电离所产生的电子，同样按轮滚线轨迹绕轴运动，使所撞击的气体分子电离。



图Ⅳ－5－7　钛泵结构示意图



图Ⅳ－5－8　电子运动轨迹

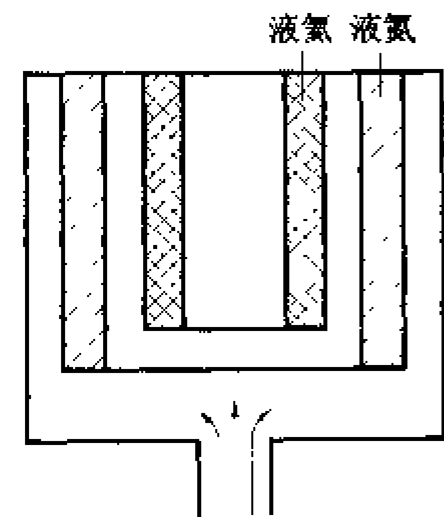
还有一种钛升华泵，原理是利用大电流引起的高温使钛蒸发，利用活性的钛原子与气体分子反应或包埋惰性气体分子来达到减少空间内气体分子数目，即提高真空的作用。

钛泵不能单独使用，需用吸附泵或机械泵作为其前级泵。钛泵具有极限真空度高（约 10^{-8} Pa）、无油、无噪声和无振动等优点，在 10^{-2} Pa 时仍有较大的抽速，且操作简便，使用寿命长。

七、低温泵

低温泵（见图Ⅳ－5－9）是目前抽速最大，能达到极限真空的泵。其原理是靠深冷的表面抽气，主要用于产生模拟的宇宙环境。这种泵的抽气速率正比于深冷表面的大小，一般可达 10^3 $m^3 \cdot s^{-1}$。

在液氦温度（4.2 K）下，许多气体的蒸气压几乎为零，因此低温泵可获得 10^{-9}～10^{-10} Pa 的超高真空或极高真空。但氢气是个例外，液氦温度下其蒸气压为 10^{-4} Pa。如果在低温泵的进口处加一催化泵使氢电离，再经氧化铜使氢变成水，就可以解决抽氢气的困难。在液氦板槽外加液氮的板槽，是为了防止热辐射。



图Ⅳ－5－9　低温泵示意图

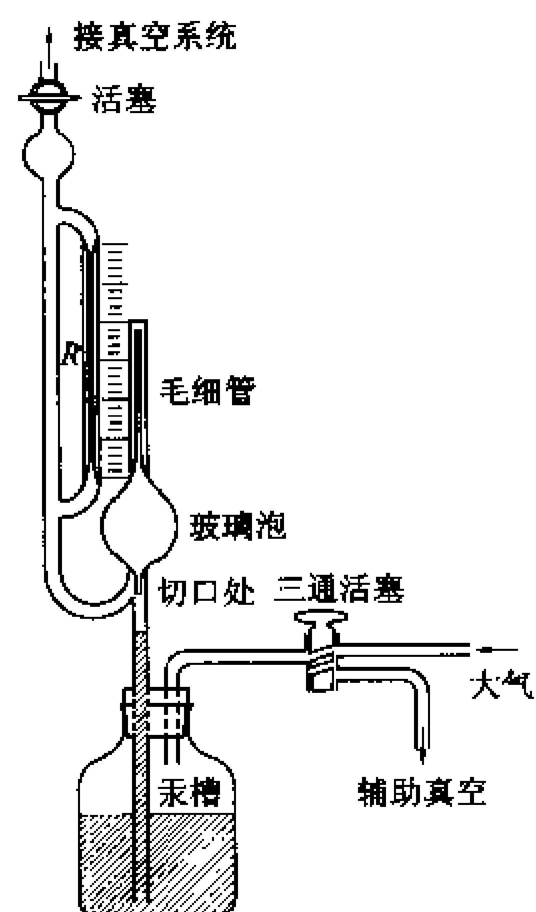
Ⅲ. 真空的测量

真空测量实际上就是测量低压下气体的压力。所用的量具通称为真空规。真空规可分为绝对真空规和相对真空规两类。前者可从它本身的仪器常数值以及测得的物理量直接算出压力的大小,后者所测得的量不能直接算出压力,而要用绝对真空规校准以后才能指示出相应的压力值。

由于真空度的范围宽达十几个数量级,因此只能用若干个不同的真空规来测量不同范围的真空度。常用的真空规有 U 型水银压力计,麦氏真空规,热偶真空规和电离真空规等。

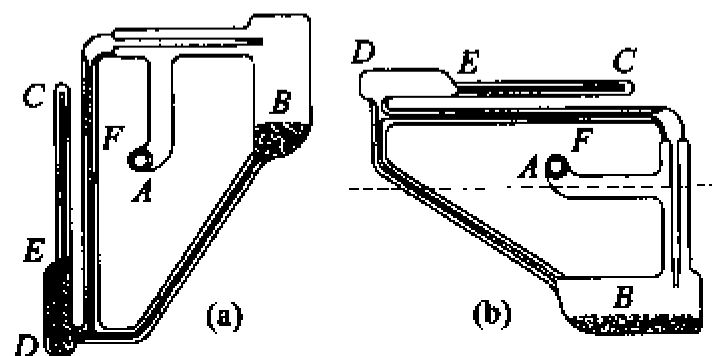
一、麦克劳(麦氏)真空规

麦氏(McLeod)真空规是一种绝对真空规,其构造如图Ⅳ-5-10 所示。它利用波义耳定律,将被测真空系统中的一定的残余气体加以压缩,比较压缩前后体积、压力的变化,即能算出其真空度。使用时,缓缓启开活塞,使真空规与被测真空系统相通,这时真空规中的气体压力,逐渐接近于被测系统的真空度。与此同时,将三通活塞开向辅助真空,对贮汞槽抽真空,不让汞槽中的汞上升。待玻璃泡和闭口毛细管中的气体压力与被测系统的压力达到稳定平衡后,可开始测量。将三通活塞小心缓慢地开向大气(此处可接一根毛细管,以防止空气瞬间大量冲入),使汞槽中汞缓慢上升,进入真空规上方。当汞面上升到切口处时,玻璃泡和毛细管即形成一个封闭体系,其体积是事先标定过的。令汞面继续上升,封闭体系中气体被不断压缩,压力不断增大,最后压缩到闭口毛细管内。毛细管 R 是开口通向被测真空系统的,其压力不随汞面上升而变化。因而随着汞面上升,R 和闭口毛细管产生压差,其差值可从两个汞面在标尺上的位置直接读出。如果毛细管和玻璃泡的容积为已知,压缩到闭口毛细管中的气体体积也能从标尺上读出,就可算出被测系统的真空度。通常,麦氏真空规已将真空度直接刻在标尺上,不再需要计算。使用时只要闭口毛细管中的汞面刚达零线,立即关闭活塞,停止汞面上升,这时开管 R 中的汞面所在位置的刻度线,即所求真空度。麦氏真空规的量程范围为 $10 \sim 10^{-4}$ Pa。若在闭口毛细管的入口处加接一小玻璃泡和一小段毛细管,则可将量程扩大至 10^{2} Pa。麦氏真空规不能测量压缩时会凝聚的蒸气的压力,这是其缺点。



图Ⅳ-5-10 麦氏真空规构造示意图

在物理化学实验中常用一种小型的转式麦氏真空规,具有体积小,用汞量少(仅需 8 cm^3 汞),吹制和操作都比较简便等优点。转式麦氏真空规的构造如图Ⅳ-5-11 所示。真空规通过磨口 A 与待测真空系统连接。真空规能以 A 为中心转动 90°。测量前,真空规处



图Ⅳ-5-11 转式麦氏真空规示意图

于平放位置，如图Ⅳ－5－11(b)，此时系统内低压气体充满真空规。测量时，只需将真空规转到直立位置(如图Ⅳ－5－11(a))，这时汞自容器 B 流出，将 CD 段内体积为 V 的低压气体压缩到毛细管 CE 段内。调整毛细管 F(其内径与 CE 闭管毛细管内径相同)内的汞面，使它正好对准闭管毛细管的末端，于是读出两毛细管间的汞面高度差，则按玻义耳定律得待测低压气体的压力。

$$p = \frac{ah^2}{V}$$

式中 p 为待测低压气体压力，a 为毛细管截面积。因 a、V 为常数，所以压力 p 可由上式算出。

二、热偶真空规和电离真空规

热偶真空规是利用低压时气体的导热能力与压力成正比的关系制成的真空测量仪，其量程范围为 $10 \sim 10^{-1}$ Pa。电离真空规是一只特殊的三极电离真空管，在特定的条件下根据正离子流与压力的关系，达到测量真空度的目的，其量程范围为 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ Pa。在商品化的测量仪器中已将上述两种真空规复合配套，组成复合真空计。复合真空计除了两个独立的规管外，其他电源及电子检测系统均组装在一起，其优点是把两种真空规的量程连接起来，在压力为 $10 \sim 10^{-1}$ Pa 时使用热偶真空规，在压力低于 10^{-1} Pa 时使用电离真空规。有关复合真空计的操作使用方法以及热偶真空规、电离真空规的结构原理，可参阅仪器十一的有关章节。

在物理化学实验和科学研究中，使用复合真空计测量系统的真空度已相当普遍，但应该了解，无论热偶真空规还是电离真空规都是相对真空规，使用前需要进行校准。还要注意的是，用复合真空计测量系统真空度时，如果残留气体为氮气或干燥空气，则测量指示的数据即为真空度；如果系统残留的气体并非氮气或空气，那么测量数据需要乘以对应气体的校正系数(见表Ⅳ－5－2)才是真空度。

实际上，目前已有单管复合真空计的商品仪器，其特点是热偶真空规和电离真空规合二为一。另外，为了测量 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ Pa 超高真空甚至极高真空($<10^{-10}$ Pa)系统真空度，贝亚德－阿尔帕特(Bayard－Alpert)将电离规加以改进，制成了宽量程的 $B-A$ 管，其测量范围扩展为 $10^{-1} \sim 10^{-9}$ Pa。

目前商品化的程控真空计，如北京大学无线电系的 DL 型系列程控真空计，可测量各种量程范围的真空。另外上海自动化仪器仪表厂生产的电阻真空计，采用热电阻作测量元件，可测量从大气压到 10^{-1} Pa 的真空。目前自动换档并且数字化显示的真空计已逐渐替代传统的产品。数字化的产品可与计算机直接相连，使用和控制均十分方便。

表Ⅳ－5－2 一些气体的真空度读数校正系数

气体种类	校正系数	气体种类	校正系数
干燥空气	1.00	氮	1.00
氢	0.40	水蒸气	0.85～1.16
氦	0.18	汞蒸气	2.70
氖	0.34	一氧化碳	1.10
氩	1.40	二氧化碳	1.60

Ⅳ. 真空系统设计和组装

用以在真空下进行实验工作的综合装置称为真空系统。真空系统通常由真空泵、真空规、各种活塞和冷阱以及样品室和测量工作室等组成，并通过一根粗的主导管和若干细管组装而成。

一、真空系统的设计

真空系统设计的基本思路是：首先要根据真空下进行实验测量工作的要求，确定测量工作室的尺寸、形状和所需达到的真空度；然后依据测量工作室体积确定所需的抽气速率和达到一定真空度所需的时间；再依据真空度的要求选择相应的真空泵和真空规；最后还应考虑整个真空系统结构简单，操作维护方便，并有一定的防护装置。

应该指出，真空系统要求达到的真空度和实验时测量工作室的实际真空度往往是不同的，前者指真空系统确定真空泵、管道尺寸和按一定要求组装后所能达到的极限真空度，后者是指在真空下实验时系统所能维持的真空度。系统的极限真空度是在系统无漏气的前提下保持真空泵对系统抽气的情况下同时用真空规测量的。真空系统测量工作室的实际真空度，通常指真空泵已不再对系统抽气，此时被测样品或工作室的器壁可能放出一定量气体的条件下所能维持的真空度。

设计和组装一套气密性很好的真空系统，其具体工作程序有以下几个方面：(1) 绘制真空系统的总体组装图；(2) 确定构成真空系统各部件的规格、型号，包括真空泵、真空规、冷阱的选型，以及管道和真空活塞的尺寸的选择等；(3) 确定测量工作室的结构形状及所需配套的测量仪器仪表；(4) 真空系统防护设施的配套安排；(5) 组装、检漏和调试工作。

二、真空系统各部件的选择

1. 材料

真空系统的材料，可以用玻璃或金属。玻璃真空系统具有制备较方便，使用时可观察内部情况，便于在低真空条件下用高频火花检漏器检漏等优点。但其真空度较低，一般可达 $10^{-1}\sim10^{-3}$ Pa。要获得 $10^{-4}\sim10^{-5}$ Pa 真空度，需对玻璃器壁进行 400 ℃ 烘烤，使器壁上吸附的气体脱附。玻璃真空系统的薄弱环节是活塞以及其他磨口连接部件容易漏气，虽然涂以真空活塞脂，但仍难以达到高度真空。还应注意氦气对玻璃有相当可观的渗透率，室温下大气中氦对玻璃的渗透率为 10^{-13} $Pa\cdot L^2\cdot cm^2\cdot s^{-1}$。

不锈钢材料的放气率较低，所以常用不锈钢制成全金属的真空系统。近年来由于采用了全封闭型的金属波纹管以及刀口、法兰或金银垫圈（包括一些氟橡胶垫圈）等连接部件，可保证系统的气密性，能在超高真空下使用。因此全金属的真空系统的真空度能达到 10^{-10} Pa。

2. 真空泵

要求极限真空度仅 10^{-1} Pa 时，可直接使用性能较好的机械泵或分子筛吸附泵，不必用扩散泵。要求真空度优于 10^{-1} Pa 时，则将扩散泵和机械泵配套使用。选用真空泵主要考虑两个因素：极限真空度和抽气速率。对极限真空度要求高，可选用多级扩散泵；要求抽气速率大，可采用大型扩散泵和多喷口扩散泵。扩散泵应配用机械泵作为它的前级泵．选用的机械泵要注意它的真空度和抽气速率应与扩散泵匹配。例如物理化学实验室常用的小型玻璃三级油扩散泵，其抽气速率在 10^{-2} Pa 时约为 60 $mL\cdot s^{-1}$，配套一台抽气速率为 30 $L\cdot min^{-1}$（1 Pa 时）的旋片式机械泵就正好合适。真空度要求优于 10^{-6} Pa 的超高真空时，一般选用钛离子泵和吸附泵配套装置。

由于硅油质量的提高，选用金属扩散泵和机械泵配套，也能方便地获得超高真空。目前，由于分子泵价格便宜易于操作，一般均采用机械泵－分子泵组合来获取 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa 的高真空。或者，采用隔膜泵－分子泵组合获得无油高真空。

3. 真空规

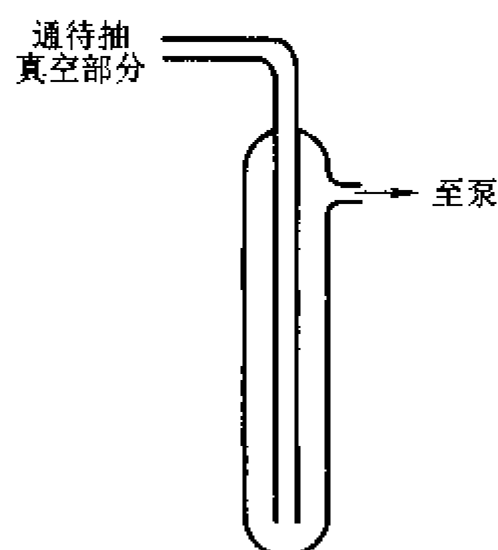
真空规应根据所需量程及具体使用要求来选定。如真空度在 $10 \sim 10^{-2}$ Pa 范围，可选用转式麦氏规或热偶真空规；真空度在 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ Pa 范围，可选用座式麦氏规或电离真空规；真空度在 $10 \sim 10^{-6}$ Pa 较宽范围，通常选用热偶真空规和电离真空规配套的复合真空规。如测量时无凝聚性蒸气存在，使用麦氏规较合适，若有凝聚性蒸气存在，则要用热偶规或电离规。随着技术的发展，目前功能齐全，操作简便的商品化的测真空仪器已有很多。$10^5 \sim 10^{-1}$ Pa 真空的测量一般采用电阻真空规，$10^{-1} \sim 10^{-9}$ Pa 真空的测量一般采用电离规(程控真空计)。

对于超高真空系统，通常采用贝亚德和阿尔帕特改进的电离真空规，简称 $B-A$ 电离真空规来测量系统的真空度。$B-A$ 电离真空规的特点是设法提高离子电流，并抑制光电子电流的影响。

4. 冷阱

冷阱是在气体通道中设置的一种冷却式陷阱，使气体经过时被捕集的装置。通常在扩散泵和机械泵间要加冷阱，以免有机物、水气等进入机械泵。若对抽气速率要求不高，也可用干燥塔来代替冷阱。在扩散泵和待抽真空部分之间，一般也要装冷阱，以防止油蒸气沾污测量对象，同时捕集气体。

常用的冷阱结构如图Ⅳ－5－12 所示。具体尺寸视所连接的管道尺寸而定，一般要求冷阱的管道不能太细，以免冷凝物堵塞管道或影响抽气速率，冷阱也不能太短，以免降低捕集效率。冷阱外套杜瓦瓶，常用冷剂为液氮、干冰等。



图Ⅳ・5－12　冷阱结构示意图

5. 管道和真空活塞

管道和真空活塞都是玻璃真空系统上连接各部件用的。管道的尺寸对抽气速率影响很大，所以管道应尽可能粗而短，尤其在靠近扩散泵处更应如此。真空活塞是一种精密加工的玻璃活塞，一般能在 10^{-4} Pa 的高真空场合使用而不漏气。选择真空活塞应注意它的芯孔大小要和管道尺寸相匹配。真空活塞有二通、三通或多通等不同形式，可根据真空系统的要求进行选用。

金属真空系统的阀门都是用金属制成的，相当于玻璃真空系统的活塞。金属阀门有隔膜阀门、角阀、微漏阀和闸板阀等。

6. 真空涂敷材料

真空涂敷材料包括真空酯、真空泥和真空蜡等，它们在室温时蒸气压都很小，一般在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa 间。真空酯用在磨口接头和真空活塞上。真空泥用来修补小沙孔或小缝隙。真空蜡用来胶合难以融合的接头。国产真空酯按使用温度不同，分为 1 号、2 号和 3 号真空酯等。国外常见真空涂敷材料有阿皮松系列和雪列康系列等。阿皮松系列按拉丁字母编号，字母越前流动性越大，例如阿皮松 A，B，C 相当于我国的扩散泵油，阿皮松 J，L，M 相当于我国的真空酯，阿皮松 Q 是真空泥，阿皮松 W 则是真空蜡了。雪列康系列是有机硅系列，例如硅油相当于扩散泵油，硅酯相当于真空酯等。

Ⅴ. 真空系统的检漏和操作

一、真空泵的使用

启动扩散泵前要先用机械泵将系统抽至低真空,然后接通冷却水,接通电炉,使硅油逐步加热,缓缓升温,直至硅油沸腾并正常回流为止。扩散泵在使用时,要防止氧气或空气进入泵内,以避免硅油被氧化。关闭扩散泵的程序是:先切断加热电炉的电源,待硅油停止沸腾不回流时,再关闭冷却水,关闭扩散泵前后真空活塞,最后关闭机械泵电源。停止机械泵工作前,应先使泵的抽气口通大气,否则突然切断机械泵电源,泵中的油会被大气驱入真空系统。

吸附泵、分子泵和钛泵的启动和关闭,应遵循规定的操作程序进行,使用前必须仔细阅读使用说明书。

二、真空系统的检漏

低真空系统的检漏,最方便的是使用高频火花真空检漏仪。它是利用低压力($10^2 \sim 10^{-1}$ Pa)下气体在高频电场中,发生感应放电时所产生的不同颜色,来估测气体的真空度的。使用时,按住手撳开关,放电簧端应看到紫色火花,并听到蝉鸣响声。将放电簧移近任何金属物时,应产生不少于三条火花线,长度不短于 20 mm,调节仪器外壳上面的旋钮,可改变火花线的条数和长度。火花正常后,可将放电簧对准真空系统的玻璃壁,此时如真空度优于 10^{-1} Pa 或压力大于 10^3 Pa,则紫色火花不能穿越玻璃壁进入真空部分;若真空度小于 10^{-1} Pa,则紫色火花能穿越玻璃进入真空部分内部,并产生辉光。

当玻璃真空系统上有微小的沙孔漏洞时,由于大气穿过漏洞处的导电率比绝缘的玻璃导电率高得多,因此当高频火花真空检漏仪的放电簧靠近漏洞时,会产生明亮的光点,这个明亮的光点就是漏洞所在处。

实际的检漏过程如下:启动机械泵,在数分钟内可将真空系统压力抽至 10～1 Pa,用高频火花检漏仪检查系统,可以看到红色的辉光放电、蓝白色的辉光放电、直到极淡的蓝色的荧光,它们分别对应于不同的真空度。这时若关闭机械泵与系统连接的活塞,十分钟后,再用高频火花检漏仪检查,其放电颜色应和十分钟前相同,否则表示系统漏气。漏气一般发生在玻璃结合处、弯头处或活塞处。可用高频火花检漏仪仔细检查,如发现有明亮的光点存在,就是沙孔漏洞。为了迅速找出漏气所在,通常用分段检查的方式进行,即关闭某些活塞,把系统分几个部分,分别检查,确定了某一部分漏气,再仔细检查漏洞所在处。

一般来说,个别小沙孔漏洞可用真空泥涂封,较大漏洞则需重新焊接。

系统能抽到并维持低真空后,便可启动扩散泵,待泵内硅油回流正常,可用高频火花检漏仪重新检查系统,当看到玻璃管壁呈淡蓝色荧光,而系统内没有辉光放电,表示真空度已优于 10^{-1} Pa,否则,系统肯定还有极微小漏气处。此时同样可利用高频火花检漏仪分段检查漏气,再以真空泥涂封。

注意:不能把高频火花检漏仪放电簧指在某处停留过久,这样有时会制造出一个漏洞来。同时,高频火花检漏仪工作 3 min 左右应停用瞬间。然后再按手撳开关继续使用,这样可防止高频火花检漏仪损坏。

玻璃真空系统上的铁夹附近,或金属真空系统,不能用高频火花检漏仪检漏,一般改用在系统表面逐步涂抹丙酮、甲醇或肥皂液的方法,当涂抹液进入漏洞的瞬间,系统漏气速率会突然减

小，由此可找出漏孔。

若管道段找不到漏孔，则通常为活塞或磨口接头处漏气。须重涂真空酯或换接新的真空活塞或磨口接头。磨口在涂真空酯之前，必须用有机溶剂仔细清洗，最后用丝绸蘸以有机溶剂擦洗，绝不允许磨口上沾有任何纤维。真空酯要涂得薄而均匀，两个磨口接触面上不应留有任何空气泡或"拉丝"现象。

三、真空系统的操作

在开启或关闭活塞时，应两手进行操作，一手握活塞套，一手缓缓旋转内塞，务使开、关活塞时不产生力矩，以免玻璃系统因受力而扭裂。天气较冷时，须用热吹风使活塞上的真空酯软化，使之转动灵活。任何一个活塞的开启或关闭，都应注意影响系统的其他部分。

对真空系统抽气或充气时，应通过活塞的调节，使抽气或充气缓缓进行，切忌系统压力过剧的变化。因为系统压力突变会导致 U 形水银压力计的水银冲出或吸入系统。

进行真空系统测量，若用吸附剂低温（如液氮温度）吸附气体，则当实验结束时需要注意，吸附剂温度回升会释放大量被吸附的气体，造成系统压力剧升，此时应及时用机械泵将放出的气体抽出系统。

以上的具体操作介绍均是参照机械泵－油扩散泵－玻璃系统，主要是让大家熟悉和了解一下一些简单真空操作的过程和注意事项。技术的发展已经使许多繁琐的操作简单化。比如，电磁阀的应用就防止了油的反冲问题。气动阀的使用也使各种活塞的使用成为历史。以前人见人怕的玻璃真空操作，如今已经逐渐被淘汰。目前经常使用的均为自动化程度很高的金属真空系统，而且可以变成全部计算机控制，大大降低了操作的劳动强度，解放了实验者。

Ⅵ．参考资料

1 Roth A. Vacuum technology. 2nd edn. Amsterdam: North－Holland Publishing Co, 1982
2 Carpenter L G. Vacuum Technology. 2nd edn. Bristol: Adam Hilger Ltd, 1983
3 王欲知．真空技术．成都：四川人民出版社，1980
4 孙企达，陈建中．真空测量与仪表．北京：机械工业出版社，1981
5 华中一．真空实验技术．上海：上海科学技术出版社，1986

第六章 胶体化学实验技术

Ⅰ．前言

胶体化学是研究分散体系的制备、性能及应用的一门科学。所谓分散体系，指的是一种物质以细微质粒的形式分散于一个连续介质中所形成的体系。自然界和技术领域内，广泛存在着分散体系。胶体化学所研究的体系，其分散相质粒的直径在 10^{-9}～10^{-6} m 之间。实际上，胶体这门学科所研究的内容已大大超出了化学范畴，因此胶体化学只能研究分散体系的某些共性。一般来说，大体包括以下三个方面：(1) 界面或表面现象和表面或界面层的性质；(2) 溶胶、乳状液和悬浮液；分散体系的形成条件及其影响因素；分散体系的稳定性与分散相粒子之间的相互作用等问题；(3) 大分子溶液。

Ⅱ. 表面与界面

两相之间的接触面称为界面。"表面"原指一物质对真空或与其自身的蒸气相接触的面,在胶体科学中,两相中有一相为气相的界面则可称表面。气-固相界面称为固体表面,气-液相界面称为液体表面。胶体所研究的体系有着巨大的界面或表面,通常以单位质量或单位体积物质的表面积来衡量该物质的分散程度。

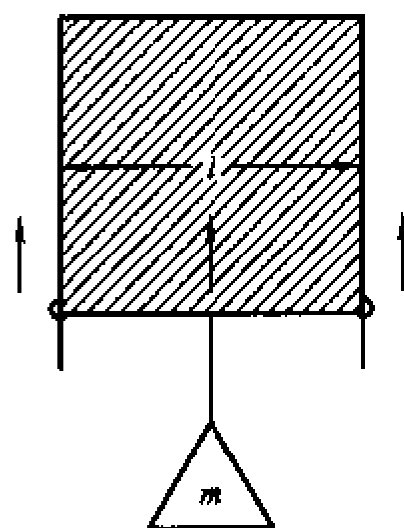
一、液体表面

1. 表面能与表面张力

液体表面分子在外侧方向没有其他分子的作用,因而液体表面分子比内部分子具有更高的平均位能,故液体有尽量缩小表面积的倾向。让液体增大单位面积时要由外界对液体作功,其所需要的能量称为液体的表面能或表面自由能。例如,质量为 1 g 的球形水珠表面积有 4.85 cm^2,其表面能可达 3.4×10^{-7} J,这个数值可以忽略不计。若将它粉碎成半径为 1×10^{-9} m 的小质粒,其总面积可达 3×10^3 m^2,总表面能将大于 200 J。

液体的潜在表面能可被用于作功。图Ⅳ-6-1 的斜线部分表示一个肥皂膜,它的自发收缩能拉起一定质量的物体,这是表面自由能作用的结果。

液体表面积的缩小将使其达到尽可能低的位能状态。所以自由小液滴常呈球形。



图Ⅳ-6-1 表面张力的宏观表现

表面能的热力学表达式为:

$$dG_{T,p}=\sigma dA \qquad (Ⅳ-6-1)$$

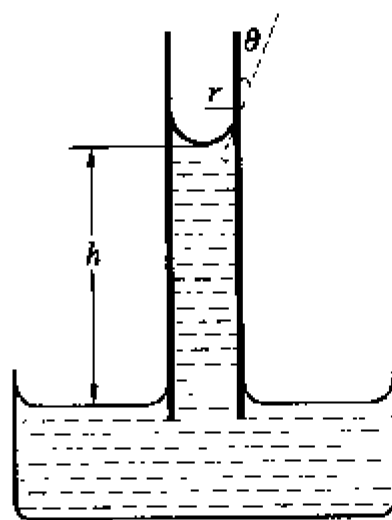
$$\sigma=(\partial G/\partial A)_{T,p} \qquad (Ⅳ-6-2)$$

式中 G 为自由能,A 为表面积,σ 为表面张力。式(Ⅳ-6-2)即为表面张力 σ 的热力学定义:在恒温恒压条件下,体系增加一单位表面积时所需的能量称为该液体的表面能。σ 的单位为 $J\cdot m^{-2}$,这是能量单位;而 $J\cdot m^{-2}=N\cdot m\cdot m^{-2}=N\cdot m^{-1}$,这是力的单位。其物理意义为:表面层的分子垂直作用在单位长度的线段或边界上且与表面平行或相切的收缩力,称之为比表面张力,简称表面张力。它与表面自由能的概念不同,但量纲相一致。

2. 表面张力的测量方法

液体的表面张力 σ 是个强度因子,是物质的重要特性之一,在恒温恒压的条件下有一定的数值。测定液体的表面张力 σ 的方法不少,在科研和教学上常采用的有:

(1) 毛细管上升法



图Ⅳ-6-2 毛细管上升法测定表面张力

图Ⅳ-6-2 为毛细管上升现象示意图。当玻璃毛细管插入能对玻璃湿润的液体时,这个弯月面受到一个大小为 $2\pi r\sigma/\cos\theta$ 的附加负压力的作用,液面呈凹形,毛细管内液面上升。上升高度恰使液柱的重量

$\pi r^2 h\rho g$ 与该附加压力相等，所以达到平衡时

$$\sigma = \frac{\rho g h r}{2\cos\theta} \qquad (\text{Ⅳ}-6-3)$$

式中 ρ 为液体密度，g 为重力加速度，h 为液面上升高度，r 为毛细管内半径，θ 称接触角。如液体润湿性良好，$\theta=0$；如 $\theta\neq0$，则由于 θ 不易测准而将影响测定结果。但该法的设备简单，数据精确，所以应用的较多。液面上升高度可用测高仪精确读出。所用毛细管内径以 0.2～0.3 mm 为宜。为获得正确结果，毛细管粗细应该均匀。可选取笔直的玻璃毛细管一支，由一端吸入少量水银，使其在管中占据长度约为 2～3 cm。用经过改装的读数显微镜精确测得水银长度。采用鼓气的方法，细心移动水银的位置，再逐段测定水银在毛细管中的长度。若水银长度不变，即毛细管内径均匀。倒出水银称重，可求出毛细管半径大小。

(2) 最大泡压法

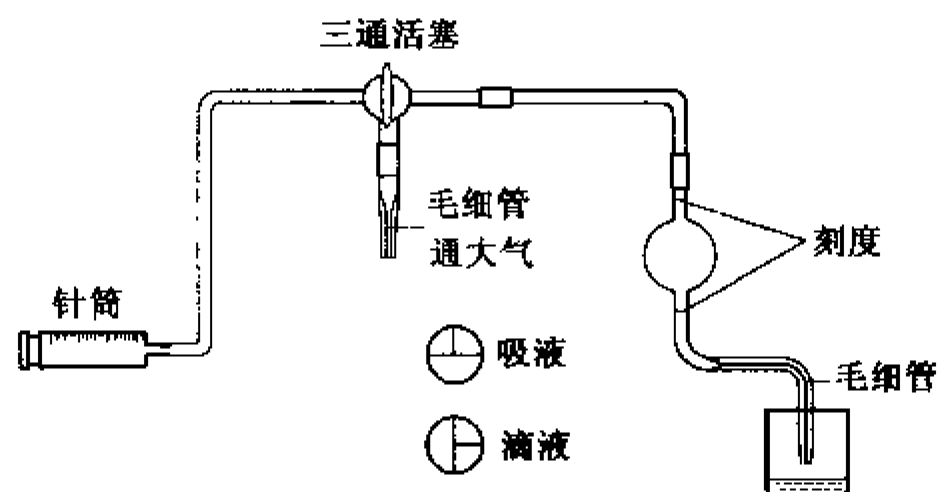
最大泡压法的实验装置简单，操作方便，更重要的是该方法不必测定接触角 θ 和液体密度 ρ。具体操作详见实验二十四。

(3) 滴重或滴体积法

这是一种既简便又准确的方法。装置见图Ⅳ－6－3 所示。转动三通活塞，将针筒抽气，可使毛细管吸取待测液体，过刻度少许；再转动三通，使预先接好的毛细管与滴液管相通，液滴慢慢滴下，至刻度时记录滴完一定体积的滴数 n 和该滴的总质量，以求出液体密度 ρ。表面张力可由下式求得：

$$\sigma = FV\rho g/r \qquad (\text{Ⅳ}-6-4)$$

式中 r 是毛细管管口的外半径，V 为每滴液滴的平均体积，F 是校正因子数值。校正因子与液滴未能完全离开管口有关。表Ⅳ－6－1 为校正因子数值[1]。



图Ⅳ－6－3 滴重法测定表面张力装置图

表Ⅳ－6－1 滴重法的校正因子 F 值

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
5 000	0.172	2.637	0.262 24	0.816	0.255 0
250	0.198	2.341 4	0.263 50	0.771	0.253 4
58.1	0.215	2.092 9	0.264 52	0.729	0.251 7
24.6	0.225 6	1.883 9	0.265 22	0.692	0.249 9

续表

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
17.7	0.230 5	1.706 2	0.265 62	0.658	0.248 2
13.28	0.235 22	1.554 5	0.265 66	0.626	0.246 4
10.29	0.239 76	1.423 5	0.265 44	0.597	0.244 5
8.190	0.243 98	1.309 6	0.264 95	0.570	0.243 0
6.662	0.247 86	1.210 9	0.264 07	0.541	0.243 0
5.522	0.251 35	1.124	0.263 2	0.512	0.244 1
4.653	0.254 19	1.048	0.261 7	0.483	0.246 0
3.975	0.256 61	0.980	0.260 2	0.455	0.249 1
3.433	0.258 74	0.912	0.588 5	0.428	0.252 6
2.995	0.260 65	0.865	0.257 0	0.403	0.255 9

* V/r^3 在 2.637～1.2109 之间时，校正项的实验误差在 0.1%以内。在 10.29～0.865 之间为 0.2%以内。

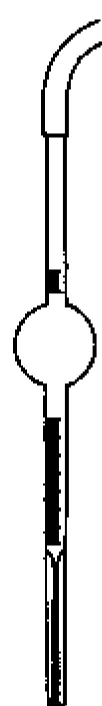
图Ⅳ－6－4 为一简易滴重法表面张力测定装置，其容量为 5.00 mL。先吸取蒸馏水，将其放垂直，由刻度开始计算水滴数目 $n_{水}$，然后同样可测得未知液体的滴数 n_x。再用比重计求得未知液体的密度 ρ_x，由附录查得 $\rho_{水}$ 及 $\sigma_{水}$，则未知液的表面张力为：

$$\sigma_x = \sigma_{水}\rho_{水}n_{水}/(\rho_{水}n_x) \qquad (Ⅳ-6-5)$$

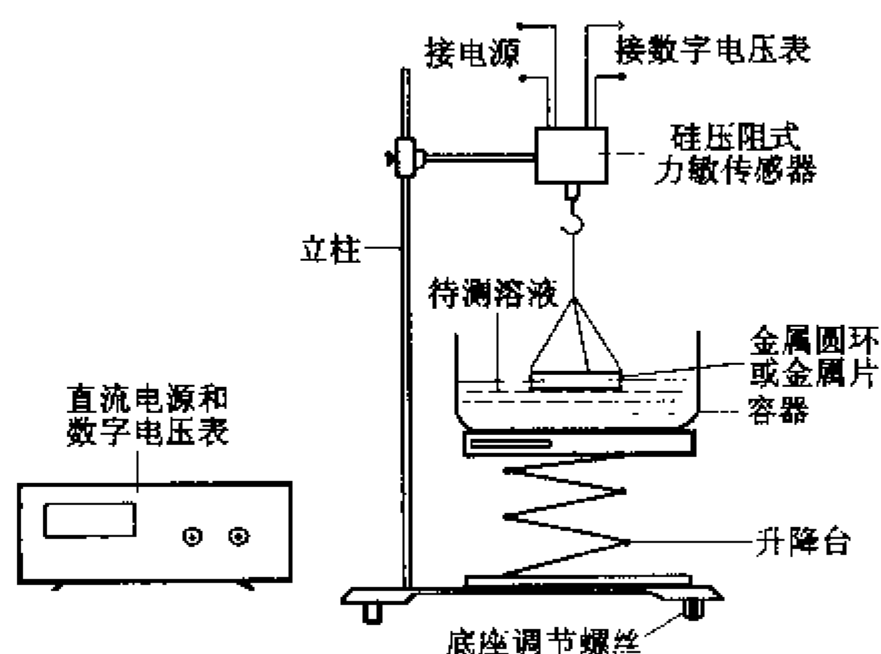
(4) 拉脱法

拉脱法测定表面张力装置参见图Ⅳ－6－5。其基本原理是，测量一个已知周长的金属圆环（或金属片）从待测液体表面脱离时所需要的力，从而求得该液体的表面张力。若采用金属吊环接触液体时，考虑一级近似，则可认为脱离力为表面张力乘上接触液体的金属吊环的周长，即

$$f = \sigma \cdot \pi(D_1 + D_2) \qquad (Ⅳ-6-6)$$



图Ⅳ－6－4　简易滴重法测定表面张力装置



图Ⅳ－6－5　拉脱法测定表面张力装置

式中 f 为脱离力，D_1 和 D_2 分别为金属圆环的外径和内径。

若采用金属吊片接触液体时，假定液体与吊片间接触角为零，则有

$$f = \sigma \cdot P \qquad (\text{IV}-6-7)$$

式中 P 为金属片的周长。

由于使用拉脱法测定液体表面张力的范围在 1×10^{-3} N 至 1×10^{-2} N 之间，因此需要测量仪器的灵敏度较高。近年来新发展的硅压阻式力敏传感器可满足这些要求，且比传统的扭力秤等灵敏度高，稳定性好，并可数字信号显示。

硅压阻式力敏传感器又称半导体应变计。它利用半导体的压阻效应，采用半导体的集成电路工艺和微细加工技术，使应变部分与感应部分形成一体，并将输出信号放大电路、信号处理电路等集成在同一芯片制得。硅压阻式力敏传感器由弹性梁（一般为金属薄片）和贴在梁上的传感器芯片组成。其中芯片由四个硅扩散电阻集成一个非平衡电桥。当外界压力作用于金属梁上时，由于压力的作用，电桥失去平衡，此时将有电压信号输出，输出电压大小与外力成正比，

$$\Delta U = K \cdot f \qquad (\text{IV}-6-8)$$

式中 f 为外力，K 为硅压阻式力敏传感器的灵敏度，ΔU 是传感器输出电压的大小。所以只要测得输出电压，就可计算得到表面张力。

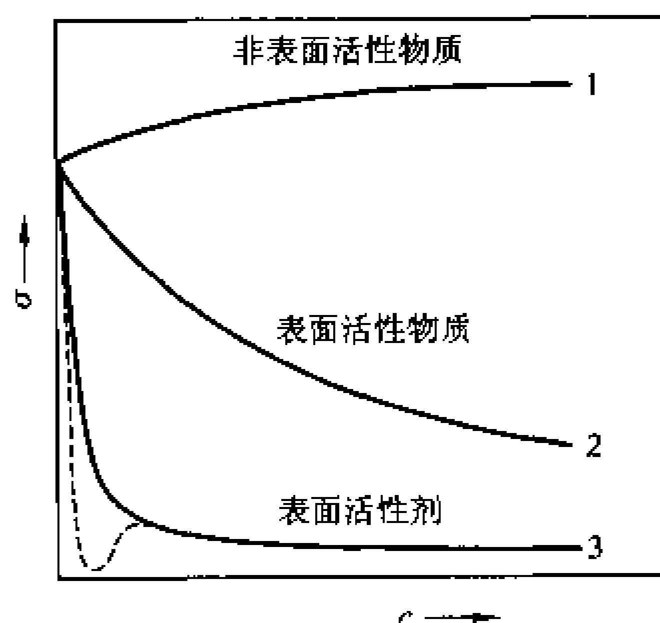
（5）其他方法

液滴外形法常用来测定熔融金属以及界面张力低于 10^{-4} $N\cdot m^{-1}$ 体系的表面张力。

振动射流法主要用于测定新生成表面的表面张力，即动态表面张力。

3. 溶液表面张力与表面活性物质

溶液由溶剂与溶质组成。在恒温恒压的条件下，溶液的表面张力随着本体浓度而变化。图Ⅳ－6－6为水溶液中三种类型的表面张力的等温线。多数无机盐水溶液属于第 1 类型，这类溶质称为非表面活性物质。曲线 2，σ 随 c 的增加而逐渐降低。这类溶质称为表面活性物质。低于 8 个碳原子的有机醇、酸、醛、酮、酯等物质属于此类。肥皂、油酸钠和洗涤剂等物质溶解在水中，其 σ 随 c 增加而急剧降低，且会出现一个最低值，如曲线 3，这类表面活性物质被称为表面活性剂，其应用十分广泛。



图Ⅳ－6－6　水溶液的表面张力与溶质浓度的典型关系

表面活性物质溶于水中皆能降低水的表面张力，吉布斯(Gibbs)用热力学方法导出了公式：

$$\Gamma = \frac{c}{RT}\left(-\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c}\right)_T \qquad (\text{Ⅳ}-6-9)$$

上式的具体含义及测定方法可参见实验二十四。显然，随着溶质浓度的增大，溶液表面张力降低，表面上产生正吸附。一旦溶液表面完全被活性物质所占据，就将在溶液中形成胶束，其性质及临界胶束浓度的测定，见实验二十七。上式只适用于非离子型的表面活性物质。对于在溶液中离解出正、负离子的表面活性剂则应取：

$$\Gamma = \frac{c}{RT}\left(-\frac{\partial\sigma}{\partial \ln c}\right)_T \qquad (\text{Ⅳ}-6-10)$$

4. 单分子表面膜

许多不溶性物质在水的表面铺展而形成单分子层的膜。各种物质的单分子膜都有其固有的特性。生物学家曾用此法确定红血球中脂肪成分，化学家利用它作为确定分子结构的辅助方法。

(1) 单分子膜的形成

取一涂蜡的浅平盘，平置于桌上。盛满蒸馏水后，由于蜡的憎水性质使得水面高于盘边。轻轻地撒上一层极薄的滑石粉，将涂蜡玻璃条搁置于盘端，移动并轻刮水面，洗静玻璃条，再刮水面，反复数次，将粉末刮尽，这样可使水面清洁。用 2 mL 针筒吸取少量浓度为 0.05%的脂肪酸苯溶液，垂直使一滴溶液由针头滴加于水面上，仔细观察苯挥发及脂肪酸的铺展情况。待这滴溶液挥发铺展完毕后再加第二滴。持续进行滴加，苯挥发逐渐变慢，直到最后一滴成为圆点留于水面，相当时间亦不再铺展为止。记下滴数，扣去最后一滴，计算脂肪酸的质量。已知硬酯酸密度 $d_4^{18} = 0.8954\mathrm{g \cdot mL^{-1}}$，再量出盘的面积即可计算出分子截面积及厚度。

(2) 单分子膜的膜压

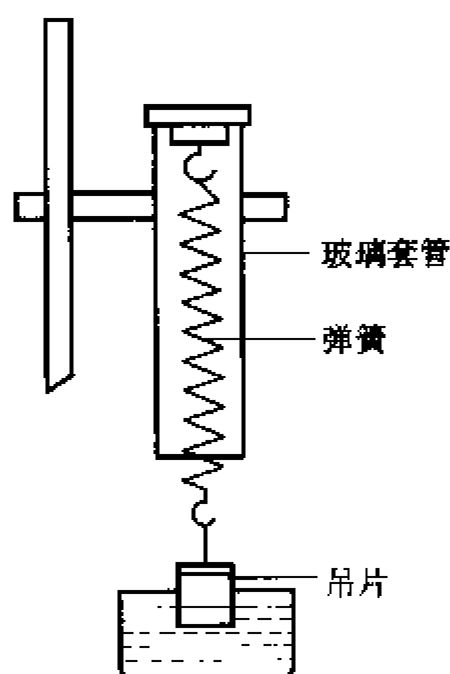
如在单分子膜边缘的水面上横放一个浮片，可以发现膜将对浮片产生一个压力，推动浮片移动，将浮片连上一个扭力天平，就可以测出单分子膜对 1 cm 厚的浮片所施加的压力，这就是膜压或称表面压 Π，其表示式为：

$$\Pi = \sigma_{水} - \sigma_{膜} \qquad (\text{Ⅳ}-6-11)$$

用吊片法分别测定纯水及成膜后表面张力的变化，同样可以求得膜压。图Ⅳ－6－7 为韦廉法测定表面张力的装置。其测量计为一弹簧秤，用测高仪读取成膜前后薄片受表面张力向下移动时，弹簧拉升的长度。按下式计算：

$$\Pi = \frac{K\Delta x}{2(l+d)} \approx \frac{K\Delta x}{2l} \qquad (\text{Ⅳ}-6-12)$$

式中 K 为弹簧的弹性系数，Δx 为薄片移动前后两次弹簧伸长的差值。如用天平秤来测定就叫做朗廖尔膜天平。



图Ⅳ－6－7 韦廉法表面张力测定装置

吸附量 Γ 的倒数 A_r 为溶质分子在液体表面所占据的平均面积。以 Π 对 A_r 作图可得到 $\Pi - A_r$ 等温线。它反映了形成表面膜的分子与分子之间的相互关系。根据分子间的距离及各分子独立运动的情况可将表面膜分成气膜、液扩展膜、液凝聚膜和固膜等状态。

(3) LB膜

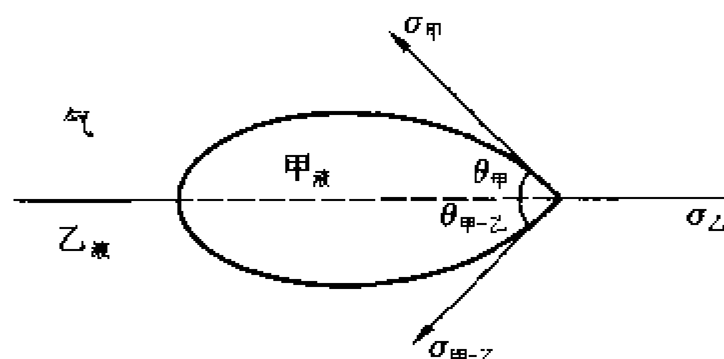
LB(Langmuir - Blodgett)膜又叫累积膜。它由若干层单分子膜整齐排列而成。具有特殊的电、磁、光性质。具有光波倍频性能的膜,可将红外光转变成可见光。当今研究的热点集中于膜的形成及结构表征、化学和物理性质、生物学和仿生学以及应用等。

二、液-液界面与液-固界面

1. 界面张力

两种互不相溶的液体相互接触时,存在液-液界面。如把一滴油滴在水的表面上时,油滴可能在水面上铺展成单分子层,或均匀分布在水面上形成有一定厚度的双面膜,还可能形成如图Ⅳ-6-8所示的一个凸透镜状液滴。当油滴稳定时,各张力的合力达到平衡,

$$\sigma_{乙} = \sigma_{甲} \cos\theta_{甲} + \sigma_{甲-乙} \cos\theta_{甲-乙} \qquad (Ⅳ-6-13a)$$



图Ⅳ-6-8 在水面上不铺展的油滴的示意图

实际上,可以从表面自由能的变化来说明铺展的情况。在液滴铺展时,$\sigma_{乙}$ 消失,同时产生了 $\sigma_{甲}$ 和 $\sigma_{甲-乙}$。该过程中表面自由能的降低称为铺展系数 s:

$$s_{甲-乙} = \sigma_{乙} - (\sigma_{甲} + \sigma_{甲-乙}) \qquad (Ⅳ-6-13b)$$

$s_{甲-乙} \geqslant 0$ 时,液体铺展;$s < 0$ 时液体不铺展。所谓铺展就是两液体的粘附功大于液体的内聚功。"轻水"灭火剂就是使 $s_{水-油} > 0$,这样水相能铺展于油层之上,形成水膜,达到灭火的目的。

当 $s = 0$ 时,

$$\sigma_{甲-乙} = \sigma_{甲} - \sigma_{乙} \qquad (Ⅳ-6-13c)$$

在一定情况下,分别测定甲、乙两液体的表面张力,可以估算其界面张力。

液-液界面张力的测定,其方法与测定表面张力相似,滴重和拉脱仍是使用较多的方法。但操作略有不同。滴重法操作是将毛细管吸入密度大的液体,然后伸入密度小的液体内,再进行计数滴落的液珠。用拉脱法时,环必须为下层液体所湿润。如苯-水界面可用铂环,因为水为下层,水能润湿环。水-四氯化碳体系则必须使用憎水的环。测定时,先将环的平面恰好置于液-液界面,然后向下压或向上拉,由力的大小可计算界面张力。不过下压与上拉结果常有差异,这可能与界面结构或上、下层液体与环的接触角 θ 不同有关。

2. 润湿方程与接触角

液体能在固体表面铺展,即为润湿。杨(Young)用力学方法提出了一个润湿方程:

$$\sigma_{固} = \sigma_{液-固} + \sigma_{液} \cos\theta \qquad (Ⅳ-6-14)$$

式中 θ 为液-固接触角。由于固体表面会吸附一层液体的薄膜,固体的表面张力变成 $\sigma'_{固}$,铺展系数 $s_{液-固}$ 成为 $s'_{液-固}$。最后可得到:

$$s'_{液-固}=\sigma_{液}(\cos\theta-1) \qquad (Ⅳ-6-15)$$

与液－液界面不同，$s'_{液-固}$不可能大于零，$s'_{液-固}=0$时可铺展，$s'_{液-固}<0$时不铺展。

显然，只要测得θ即可得知其铺展情况。

由于固体表面不均匀或形成液滴的条件不同，接触角有前进角和后退角之分。前者大于后者，两者之差称接触角滞后，如图Ⅳ－6－9所示。实际上，接触角的测定尚不够精确。

前进角　后退角

图Ⅳ－6－9　前进角与后退角的示意图

三、固体表面

详情可参见实验二十八。

Ⅲ．溶胶的制备和纯化

一个稳定的胶体体系，须具有动力稳定性和聚集稳定性。动力稳定性决定于分散颗粒的布朗(Brown)运动以抵抗重力和离心力之作用。聚集稳定性决定于体系保持其胶粒分散度的能力，它主要归结于胶粒上所具有的相同电荷，以及溶剂化薄膜。

亲液胶体指分散相和分散介质之间有很好亲和能力的体系，两相间无明显界面，属于热力学稳定体系，无须用特殊方法来制备。憎液胶体的分散相和分散介质之间有明显界面，属热力学不稳定体系。

憎液胶体的制备，除应使分散相以$10^{-9}\sim10^{-6}$ m的胶粒分散于介质中外，通常还可添加适当稳定剂以提高体系的稳定性。其具体方法如下：

一、凝聚法

由构成分散相物质的分子或离子聚集而成胶体粒子的方法称为凝聚法。它可以获得高分散性的溶胶。

1．物理凝聚法

例如将硫、磷、松香、蒽或其他物质的酒精饱和溶液滴到水中，搅拌之，即制成它们的水溶胶，其分散相粒子带负电荷。该方法利用了物质在不同溶剂中溶解度相差悬殊的性质，迅速生成大量晶核，面制成溶胶。制作极为简便。

2．化学凝聚法

所有的复分解、水解、氧化还原等反应，凡能生成不溶物者，在适当的浓度和其他条件下，均可制得溶胶。反应通常在稀溶液中进行，其目的是使晶粒的增长速度放慢，以此获得细小的颗粒。另一方面，让一种反应物过量，使微粒吸附同离子后，在晶体表面形成扩散双电层，以减小粒子聚集的可能性。例如，将$AgNO_3$溶液加入到过量的KBr溶液内，所得AgBr水溶胶，其颗粒具有以下结构：

结晶　内覆盖面　反离子紧密层　扩散层

$$\underbrace{\underbrace{[\underbrace{(AgBr)_m}_{胶核}\cdot nBr^-\cdot(n-x)K^+]^{x-}}_{胶粒}\cdots> xK^+}_{胶团}$$

这里的 m 是形成聚集体的 AgBr 分子个数，n 为同离子吸附层覆盖着的 Br^- 离子数目。通常 $m \gg n$。因此，胶体粒子是带电的，而胶团是电中性的。下面再介绍几个利用各种化学反应制备溶胶的典型实例：

(1) 水解反应——$Fe(OH)_3$ 水溶胶的制备

将 3～4 滴饱和 $FeCl_3$ 溶液加到 100 mL 沸水中，搅拌，$FeCl_3$ 剧烈水解，生成 $Fe(OH)_3$ 溶胶：

$$\underset{\text{(稀溶液)}}{FeCl_3 + 3H_2O} \xrightarrow{\text{煮沸，搅拌}} \underset{\text{(深红色溶胶)}}{Fe(OH)_3 + 3HCl}$$

(2) 复分解反应——As_2O_3 水溶胶的制备

$$2H_3AsO_3\text{(稀)} + 3H_2S\text{(气)} \rightarrow As_2S_3\text{(溶胶)} + 6H_2O$$

(3) 氧化还原反应——金溶胶的制备

在 100 mL 水中加入 4～5 滴 1% 的 Na_2CO_3 溶液，煮沸，加入 2 mL 新配制的饱和单宁溶液，再加 0.1 mL1% 氯金酸($HAuCl_4$)溶液，得橙黄色的金溶胶，如再加 2 滴氯金酸，就得到深红色的金溶胶。

$$2HAuCl_4 + 5Na_2CO_3 \rightarrow 2NaAuO_2 + 8NaCl + H_2O + 5CO_2$$

$$2NaAuO_2 + C_{76}H_{52}O_{46} + H_2O \rightarrow 2Au\downarrow + 2NaOH + C_{76}H_{52}O_{49}$$

吸附在金溶胶粒子上的 AuO_2^- 离子形成双电层的内覆盖层。

二、分散法

将粒子分散时，要对其作功。由于体系的界面巨大，所以界面能很高。体系的微小粒子具有自发聚集的倾向以减小界面能，故须在分散介质中加入某些离子或表面活性物质作为稳定剂。将粗颗粒粉碎的方法大致有三种手段：机械研磨、超声波和胶溶分散法(物理化学粉碎沉淀法)。

1. 粉碎法

超声波对介质产生高频的疏密交替作用，可将分散相粗颗粒撕裂粉碎。铅笔芯所用的石墨粉置于水中利用超声波可将其进一步粉碎到 10^{-5} m 的大小。胶体磨也是常用的粉碎手段。牛奶经胶体磨研磨或用超声波处理后。胶粒变小，乳状液的稳定期就可延长。

2. 胶溶法

胶溶法是把暂时聚集在一起的胶粒重新分开而形成溶胶。造成沉淀的原因，是由于制备时缺少稳定剂，如若此时加入少量的电解质，让胶核吸附离子而带电就形成扩散双电层使胶粒又转移到溶液中去。把这样新生成的沉淀变为溶胶(溶胶作用)可有以下三种方法。

(1) 吸附法胶溶

在新沉淀的粒子表面吸附上电解质胶溶剂，使其生成双电层面引起沉淀粒子相互分离。例如取 20 mL 2 $mol \cdot L^{-1}$ 的 $FeCl_3$ 溶液在 100 mL 烧杯中，滴加少量 3 $mol \cdot L^{-1}$ $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液，不断搅拌。开始时沉淀随着搅拌立即溶解。溶液逐渐变为棕黑色后，再加入 $NH_3 \cdot H_2O$，则可得粘滞的 $Fe(OH)_3$ 胶体沉淀。在这沉淀中逐滴加入 2 $mol \cdot L^{-1}$ 的 $FeCl_3$ 溶液，不断搅拌，又能回复成棕黑色的溶胶。这是由于 $Fe(OH)_3$ 胶核的表面吸附了 FeO^+ 离子形成双电层，使沉淀粒子相互排斥所致。

(2) 表面扩散法胶溶

胶溶剂可以溶解粒子表面的化合物，帮助化合物脱离表面而进行扩散。例如加酸或加碱到两性的 $Al(OH)_3$ 中有助于生成 $Al(OH)_3$ 溶胶。

(3) 沉淀洗涤法胶溶

由于电解质过多，造成粒子的聚集，则可设法洗去过量的电解质而使双电层的厚度增加。结果是粒子间静电斥力起作用可使沉淀胶溶。例如，$Fe(OH)_3$、AgCl 等沉淀，在洗涤过程中透过滤片而流失的现象正是胶溶所造成的。

三、电弧法

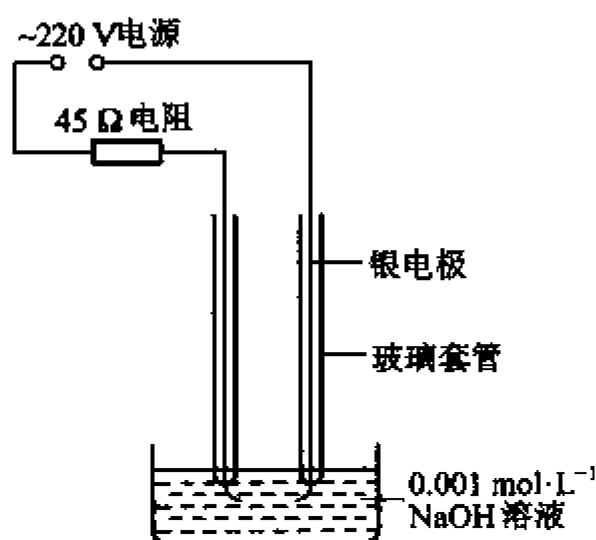
电弧法实际上也可看成是分散法的一种。要把分散的金、银、铂等金属做成电极，置于一定的水溶液中，通电产生电弧使金属形成蒸气，即可制成金属的溶胶体。

以银溶胶的制作为例，实验装置见图Ⅳ－6－10。接通电源，将两个电极的端点互相接触，随即拉开至 1～2 mm 间距，使之产生电弧。电弧的强热使 Ag 气化，遇水又冷凝成胶体质点。待溶液变成淡棕色即停止通电，将银溶胶用离心机除去粗质点，即制得银溶胶。

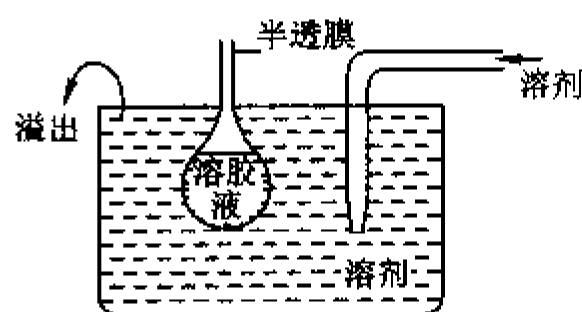
四、溶胶的纯化

未经纯化的溶胶，常含有过量电解质及其他杂质，致使胶体体系不稳定。所以溶胶制备后须经纯化处理。

渗析是最常用的纯化方法。最简单的渗析装置见图Ⅳ－6－11。溶胶中的杂质能透过半透膜，而胶粒的直径较大则不能透过，就可把胶体溶液中杂志逐渐除去。如要加快渗析速度，常外加一电场，以提高离子的迁移速度。渗析所用的半透膜可以用动物的膀胱膜或羊皮纸及肠衣等。实验室常用火棉胶（硝化纤维）、醋酸纤维等作为半透膜。



图Ⅳ－6－10　电弧法制备金属溶胶示意图



图Ⅳ－6－11　渗析示意图

将硝化纤维溶于无水乙醇和乙醚中制成“珂罗酊”，按渗透程度的不同添加一定量的乙二醇。取 10 mL 珂罗酊溶液倒入光滑、干净的 50 mL 锥型瓶内，迅速小心转动三角瓶，使它均匀涂上一层珂罗酊。倾出多余的液体，将瓶倒置并不停地转动，同时以凉风向瓶口吹四五分钟。若要得渗透较差的半透膜，则用同法涂上第二、第三层，以增加厚度。当火棉胶用手指轻轻接触而不发生粘着时，再用热风吹七八分钟。过分干燥会使膜变硬易裂，但如乙醚未完全蒸发，则膜袋性能不佳。将膜袋灌满水，使膜中剩余的乙醇被溶去。用小刀将瓶口上的膜割开一个小口，从口子慢慢地注水于夹层中，使膜脱离瓶壁，轻轻取出膜袋备用。若以膜袋浸入不同浓度的乙醇水溶液中，则可得到不同渗透度的膜。

Ⅳ. 胶体溶液的性质

分散体系皆具有一些特殊的物理化学性质,除了表面性质外,这里再讨论其动力性质、平衡性质和稳定性三个方面的特性。

一、胶体分散体系的动力性质

1. 布朗运动与扩散

布朗运动是由于液体分子对固体粒子撞击的作用力不平衡所致。当粒子直径大于 5×10^{-6} m 时,布朗运动现象就不明显。如以上所述电弧法制备的银溶胶,在 1000 倍的超显微镜下进行观察,于视野里可见到小微粒点在做"之"字运动。记录某一质粒在一定时间 t 内沿 x 方向的平均位移距离 $\bar{X}$,代入下式:

$$X = \sqrt{2Dt} \qquad (Ⅳ-6-16)$$

可求得扩散系数 D。根据爱因斯坦(Einstein)的布朗运动位移公式

$$X = (tRT/3\pi L\eta r)^{1/2} \qquad (Ⅳ-6-17)$$

可求得质点的半径 r。式中 η 为分散介质的黏度,L 为阿伏加德罗常数。

测定扩散系数的常用方法还有孔片法、自由交界法和光子相关谱法等。尤以后者为快速、准确。

分散体系颗粒的大小及其扩散系数范围见表Ⅳ-6-2。

表Ⅳ-6-2　分散体系的颗粒大小及扩散系数

r/m	D/$m^2\cdot s^{-1}$	体系类型
$1\times10^{-6}\sim1\times10^{-5}$	$2\times10^{-14}\sim2\times10^{-13}$	悬浮体系
$1\times10^{-9}\sim1\times10^{-7}$	$2\times10^{-12}\sim2\times10^{-10}$	胶体体系
1×10^{-10}	2×10^{-9}	溶胶体系

2. 沉降

沉降是胶粒在外力场中的定向运动,外力场作用弱时,主要表现为扩散;强力场时,则表现出沉降运动。常用研究方法有沉降速率与沉降平衡两种。下面简要介绍有关沉降速率的研究方法。

(1) 在重力场下的沉降作用

用沉降速率公式(Ⅳ-6-18)可求得粒子半径(r):

$$r = [9\eta/2(\rho-\rho_0)g]^{1/2}v^{1/2} \qquad (Ⅳ-6-18)$$

式中 ρ 和 ρ_0 分别为分散相和分散介质的密度,粒子沉降速率为 v。该方程只适用于粒径不大于 100 μm 的刚性球状质点,它们作慢速层流运动,相互之间无作用力。

由式(Ⅳ-6-18)可见,适当控制分散相和分散介质的密度差或改变介质的黏度都可能改变悬浮液或溶胶颗粒的沉降速率。利用该原理可用来改善某一分散体系的稳定性,也可用于制造落球式黏度计。实际上,利用重力场的沉降作用,主要应用于悬浮液。

(2) 在超离心力场中的沉降作用

粒子直径<1 μm 的溶胶或高分子溶液受分散介质的热运动影响大,受重力场影响小。只有

借助超离心力场的作用才能发生沉降现象，超离心机转速高达每分钟 10^4 转。最新产品可产生百万倍于地心引力的离心力场，这样就扩大了沉降作用所能测定的范围。该方法在普通物化实验中应用较少。

3. 渗透压

溶液由溶质分子与溶剂分子混合组成，每一个分子皆有 $3/2\ kT$ 的动能。着眼于溶质分子运动，就可以观察到扩散现象；如研究溶剂分子运动的情况，就是观察渗透现象。半透膜能够阻止溶质分子通过，只让溶剂分子透过，当半透膜两边溶液的浓度不相等时，溶剂有从较稀溶液进入较浓一方的趋势。结果形成一个压差，到达平衡时的压差即叫渗透压。它在依数性质中，是比较灵敏、比较实用的一种测定相对分于质量的方法。利用渗透压计算高分子化合物数均相对分子质量 $\overline{M_n}$ 的计算式如下：

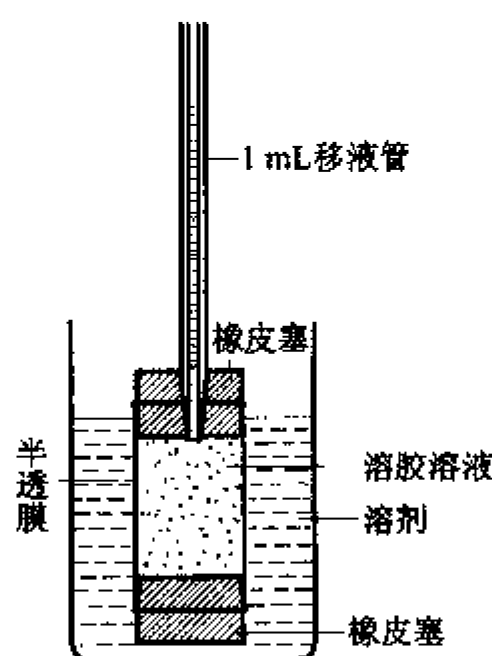
$$\frac{\Pi}{c}=\frac{RT}{M_n}+RTA_2c \qquad (\text{Ⅳ}-6-19)$$

式中 A_2 叫第二维利(Virial)系数，它描述了溶质与溶剂的相互作用关系，表示高分子链段在溶剂中疏松的程度。较好的溶液 A_2 值较高，当接近于沉淀点时 $A_2=0$。式(Ⅳ－6－19)为直线方程，以 $\frac{\Pi}{c}$ 对 c 作图，当 $c\to 0$ 时，由截距可求得 $\overline{M_n}$，由斜率可得 A_2。所测相对分子质量的范围约 $3\times10^4\sim1.5\times10^6$。

如果所研究的高分子化合物能够电离，则应考虑道南(Donnan)膜平衡效应的影响。就一般原则来说，以稀溶液为宜，用时再加入较浓的中性电解质即可。以蛋白质为例，在浓度小于 25 g·L^{-1}，外加电解质浓度约为 0.1 mol·L^{-1}的条件下，就足以消除道南平衡效应。

渗透计的种类众多，如 Zimm－Meyerson 式、Adair 式等。渗透压法测定的关键问题是选择半透膜。常用的有赛璐珞膜和肠衣等动物膜。膜的半透性取决于材料及处理条件，同一半透膜在不同情况下的半透性也不尽相同。

Adair 式简易渗透计见图Ⅳ－6－12。选用 3～5 cm 长的肠衣作半透膜，两端套以橡皮塞并扎紧。一端橡皮塞上装有 1 mL 刻度移液管，以针筒将样品水溶液通过橡皮塞注满肠衣。注意勿使气泡堵塞移液管口。然后将整体浸入蒸馏水内保持恒温。一二天后体系达到平衡时读取液面高度 h，再测得溶液密度即可由 ρgh 算得渗透压。注意，测量液柱高度时应扣除毛细管上升高度。如用一未知液与已知液比较，由液柱升高高度之比即可容易求得未知液的渗透压。



图Ⅳ－6－12　Adair 式简易渗透计

有些商品渗透压力计系根据凝固点降低法测定相对分子质量后再折算成渗透压 Π 值。

二、胶体的光学性质

光束通过溶胶，从侧面向黑暗背景观察，可以看到混浊发亮的光柱，这种现象叫做丁达尔(Tyndall)效应。这是因溶胶粒子对光散射作用的结果。对光吸收决定于体系的化学组成，而反

射和散射决定于粒子的大小。如果光线的波长小于粒子的直径,发生反射;如果波长大于粒子的直径、则光线能透过,在面对入射光方向观察可见到红光;只有当光线波长 λ 与粒子 $2r$ 接近时,才产生散射现象。因为光波的电场振动,使光路上粒子中的电子产生强迫振动,成为二次波源,再向各个方向发射电磁波,这就是散射波(乳光)。瑞利(Rayleigh)方程表明,在分散相为非导体的情况下,散射光强度与波长的四次方成反比、与分散相和分散介质的折光率之差成正比,与粒子浓度成正比。因此,短波长的蓝光散射强,长波长的红光大都可透射通过胶体溶液。真溶液只有一个折光率,所以不发生散射;憎液胶体两相折光率相差较大,散射现象明显。利用散射光强度,可用浊度计来测定胶体溶液的浓度。上述第Ⅲ三节所制备的溶胶均可利用光散射现象加以验证。

得拜(Debye)将光散射理论应用到溶液体系。使得光散射法成为测定高聚物相对分子质量的最重要方法之一。

根据瑞利理论,若一球形质点的大小比光波波长小得多,通常小一个数量级,则散射公式为:

$$Kc/R_{90} = 1/M_W + 2A_2 c \qquad (Ⅳ-6-20a)$$

式中 R_{90} 称瑞利比,它表示在与入射光垂直的方向上,距离散射中心 x cm 处,溶液所产生的散射光光强 I 与入射光强 I_0 之间的关系

$$R_{90} = x^2 \frac{I_{90}}{I_0} \qquad (Ⅳ-6-20b)$$

K 称光常数:

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}c}\right)^2}{L\lambda^4} \qquad (Ⅳ-6-20c)$$

n_0 和 n 分别为溶剂和溶液的折光率。显然只要测定不同浓度的 R_{90},以 Kc/R_{90} 对 c 作图外推至浓度为 0,由直线之截距便可求得重均相对分子质量,从直线斜率可求得 A_2。

光散射光度计的商品仪器种类很多,其测定方法可参阅有关书籍。

三、分散体系的流变学

流变学是研究物质流动的科学,其任务是寻求物质在受应力的作用下所表现的应变规律(可参见实验二十九)。

液体黏度的测定有许多方法,实验室中常用的有:

1. 毛细管法——详见实验二十六。

2. 转筒法——详见实验二十九。

3. 落球法——该类黏度计可用于测定高黏度液体的黏度系数。其基本原理是根据球体在已知黏度和未知黏度的液体中掉落所需的时间计算:

$$\eta_{未} = \eta_{已}(\rho_{球} - \rho_{未})t_{未}/[(\rho_{球} - \rho_{已})t_{已}]$$

4. 锥板型黏度计——测量 η 可直接求得流变曲线,是研究非牛顿型液体较理想的仪器。

四、胶体的电学性质

溶胶粒子的表面上总带有电荷。由于相同电荷的互相排斥,使其在一定时间内保持稳定而不聚结或絮凝。

1. 电动现象

两相接触时，由于吸附、解离、摩擦或晶格取代等原因，在界面上会形成一个双电层。在电场作用下，两相沿着这个双电层作相对的移动。反过来，如用外力使两相作相对移动，在其两端也会出现电位差。固液之间发生相对移动时，固相及溶剂化层与溶液之间的电势称为电动电势或 ξ 电位。有关电动现象的具体行为可分为四种：在外加电场作用下，体系中固相粒子定向移动的现象称为电泳；液相的定向移动称为电渗。以压力差使液体在毛细管或多孔体中运动产生的电位差叫流动电势；让分散相在介质中沉降所产生的电位差叫泳动电势。其中以电泳、电渗的研究最多。实验二十三介绍的是简易式电泳管，如用拉比诺维奇 U 形电泳管，分开界面更为清晰，测定效果更佳。

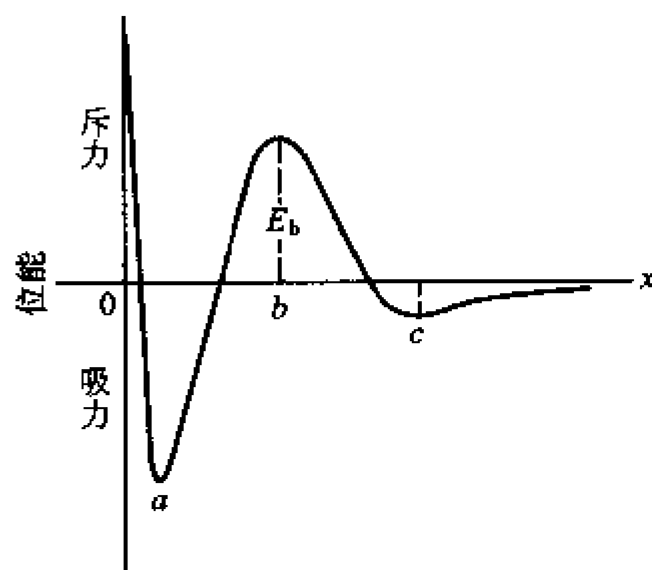
微电泳是在显微镜下观察单个粒子的电泳移动速率，在恒温时用显微镜确定单个粒子的位置，测定它走完某一路程所需的时间。实际上，所测结果为胶粒的电泳速率和液体介质的电渗速率之和，所以要扣除电渗的流动速率，才能得到真正的电泳速率。该方法在医学上常用于测定红血球的电动电位。

流动电位及沉降电位的实验装置比较复杂，具体测定方法可参阅有关参考资料。

2. 聚沉现象与 DLVO 理论

胶粒的 ξ 电位越高则越稳定。溶胶中加入较多电解质，胶粒的反离子浓度增大，结果 ξ 电位下降，而双电层变薄；反离子价数越高则 ξ 电位下降越显著。ξ 电位下降到某一程度，胶粒会因碰撞、粘附而聚沉。如再加入电解质，则往往引起 ξ 电位呈相反电荷而使胶粒又趋于稳定。

DLVO 理论是研究带电胶粒稳定性的理论。该理论提出了各种形状质点之间的相互吸引位能与排斥位能的计算方法。作用力的净结果与粒子间距离 x 之间的函数关系，以图Ⅳ-6-13 的势能曲线表达之。电解质浓度可影响双电层的厚度。如果双电层很厚，两粒子相遇则相斥占优势，即势垒 E_b 比运动粒子本身的动能大，粒子彼此间不能接近，分散体系具有聚集稳定性。如果电解质浓度略微提高，双电层厚度减小，则静电斥力作用主要表现在较短距离上，当 x 接近第二能量最低点 c 时，分散体系即发生絮凝，产生疏松沉淀。如电解质浓度足够大，扩散双电层已不能防止粒子的接触和聚集，吸引能占优势，就在第一能量最低点 a 时，分散体系发生聚沉作用，生成结实的沉淀。造成某一溶胶聚沉所需电解质的最低浓度，称为聚沉值。



图Ⅳ-6-13　胶粒总位能曲线的一般形状

按 DLVO 理论电解质的聚沉值 p 由下式计算：

$$p=\frac{K'_p\varepsilon(kT)^5}{A^2(eZ)^6}=\frac{K_p}{Z^6} \qquad (Ⅳ-6-21)$$

式中 K'_p 和 K_p 为常数，ε 为介质的介电常数，k 为波耳兹曼常数，T 为热力学温度，A 为范德华常数，e 为电子电荷，Z 为反离子价数。显然反离子的价数越大，造成聚沉所需的浓度将大幅度地下降。

引起聚沉的原因较多，下面以几个例子略作介绍：

(1) 亲液溶胶的聚沉作用

取 1%明胶溶液 10 mL，置于大试管中，用移液管逐滴加入酒精，直到明胶开始聚沉时为止，记下所用酒精的毫升数，可以得知引起聚沉的酒精浓度。

(2) 憎液溶胶的聚沉作用

i) 离子价数对聚沉作用的影响：用移液管在三个小试管中各加入 5 mLSb_2S_3 溶胶，然后在每个盛有溶胶的试管中，分别用滴定管逐滴加入 1 $mol \cdot L^{-1}$的 NaCl、0.05 $mol \cdot L^{-1}$的 $BaCl_2$ 和 0.001 $mol \cdot L^{-1}$的 $AlCl_3$ 溶液，同时须摇动溶液，待溶液开始混浊时，即停止加入电解质(每次摇动情况需相同，以便比较)。记下每次所用电解质溶液的毫升数，计算各电解质对 Sb_2S_3 溶胶的聚沉值，并与式(Ⅳ-6-21)比较。

ii) 松香溶胶的不规则聚沉：取 10 支清洁而干燥的试管，分别加入 2 mL$AlCl_3$ 溶液，但每个试管中所含 $AlCl_3$ 浓度依次减半。由第一支试管的 1.6 $mol \cdot L^{-1}$递减至第十支试管的 0.003 $mol \cdot L^{-1}$，分别加 2 mL0.15%松香溶液于各试管中，立即混合均匀，每次振动情况相同。2 h 后，可发现随着 $AlCl_3$ 溶液浓度降低，聚沉现象逐渐减小至消失，而后又出现，最后在 $AlCl_3$ 最稀的试管中，溶液却依然稳定存在。

iii) 相互聚沉：将带正电荷的 $Fe(OH)_3$ 溶液与带负电荷的 Sb_2S_3 溶胶相混合，由于相反电荷的静电引力作用导致两种溶胶同时聚沉。

Ⅴ. 乳状液与凝胶

一、乳状液

1. 粗分散体系

悬浮体、乳状液和泡沫皆属粗分散体系，欲使其保持稳定可以从以下几个方面加以考虑。

(1) 悬浮体胶粒界面上形成双电层，胶粒之间有静电排斥力，即使在第二最低位能点处形成沉淀，亦较疏松有可能发生胶溶作用，即沉淀重新变成胶体溶液。

(2) 胶粒面上的溶剂化层及吸附溶剂化层可阻止分散相胶粒的接近与粘结。

(3) 粗分散相胶粒间有细颗粒存在，对体系亦具有稳定作用。

乳状液由两种互不相溶的液体组成，通常可将其分成水包油型(O/W)和油包水型(W/O)两大类。添加乳化剂或添加能为介质所润湿的细微固体粉末可提高其稳定性。这些稳定剂一方面能降低两相间的界面张力，另一方面则在界面上形成了油溶剂化层和水化层。亲水亲油平衡值(HLB)在 3～6 的表面活性剂适用于 W/O 型乳状液，9～17 的适用于 O/W 乳状液。一价金属盐能稳定 O/W 型乳状液，二价、三价的金属盐能稳定 W/O 型的稳定剂。

2. 乳状液的制备及其鉴别

(1) 乳状液制备法示例

i) 十二烷基硫酸钠作稳定剂　取 1%的 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 水溶液 5 mL，边摇动，边逐滴加入大约 1 mL 甲苯，猛摇之。

ii) Span-80 作稳定剂　取 1%Span-80 的煤油溶液 5 mL，逐渐滴加水进去，猛摇。

iii) 高聚物作稳定剂　取 5 mL1%的白明胶水溶液，逐滴加入 1 mL 煤油，猛摇即成。

iv) 实用品制备　以 0.12 g 硼砂溶解于 5 mL 水中,另取 2.2 g 蜂蜡溶于 5 g 热的液体石蜡油中,趁热在电动搅拌下将此石蜡油混入水相中,冷却即成冷霜。

(2) 乳状液类型的鉴别

i) 稀释法　乳状液能为其外相(连续相)液体所稀释。例如牛奶能被水稀释,这就证明它是 O/W 型乳状液。

ii) 染色法　以油溶性或水溶性染料加入乳状液中,根据溶解情况可判断连续相的属性。常用的油溶性有苏丹红Ⅲ等,水溶性染料如荧光红、亚甲基蓝等。

iii) 电导法　O/W 型乳状液有很好的导电性能,而 W/O 型的导电能力一般较差。

(3) 乳状液的寿命测定

在正常条件下,乳状液能稳定存在的时间长短称为寿命,其影响因素很多。这里介绍一种简易方法用于相对比较乳状液的稳定性。将构成乳状液的油水两相细心置于一大试管中,注意使其界面保持清晰。设油层比较小,则以滴管装水插入油层自上而下滴入水滴,或以弯管装油自下而上滴入油滴。新生成的小滴必然要在界面处存在一段时间。时间长者意味着该两相组成的乳状液较稳定。

3. 微乳

微乳又称胶团溶液,其液珠大小一般在 8～80 nm 之间,是透明或半透明且十分稳定的微粒乳状液。微乳的制备除了加入较多的乳化剂外,常常还需要另加辅助剂,两者的总用量可高达体系的 15%～30%。微乳体系的稳定性与辅助剂的类型密切相关,以阳离子型表面活性剂为乳化剂者,常选用脂肪胺为助剂;阴离子型的常以脂肪醇为助剂;非离子型的则常与含长链烷基的聚乙氧基化合物配合使用。例如在苯或十六烷烃中加入约 10% 的油酸在 KOH 水溶液中搅拌混合,得到混浊的乳状液,再逐滴加入 $n-C_6H_{13}OH$ 搅拌之,达到一定浓度后就得到透明均匀的液体,即为微乳。

二、凝胶

凝胶可分为两类:一类为可逆凝胶(即弹性凝胶),例如白明胶和琼胶等,可由温度的改变而使其成为溶胶或凝胶;另一类为不可逆凝胶,例如无机凝胶,像 SiO_2, TiO_2, SnO_2, V_2O_5, Fe_2O_3 等,在形成凝胶后不可能用改变温度等方法使之变为溶胶。

凝胶的结构,为一固体连接成网状支架而液体则分散于其中,故呈半固体状物。固体支架的形成是靠粒子的范德华力(如具有触变性物质,$Fe(OH)_3$ 凝胶等)、大分子氢键(如蛋白质、明胶等)、化学键连接(如硅胶、硫化橡胶)。凝胶久置,网状结构可能破坏、收缩或改变,并将本来所包含的一部分或全部液体分离出来。此现象称为离浆作用。

利用凝胶的特殊结构,可作为介质来进行化学反应,它将大大延缓反应的进程,因而可以得到大晶体。又因产物与反应物各固定在一方而不混合,故有可能利用来研究化学反应之机理。下面通过几个实验进一步说明。

1. 硅酸凝胶的制备及在其中的化学反应

(1) 硅酸凝胶中碘化汞环的形成

在试管中混合 4.4 mL 1 $mol \cdot L^{-1}$ 的 HAc 与 5 mL 相对密度为 1.06 的水玻璃,使呈微酸性,立即倒入 U 型玻管中,静置片刻使成凝胶。在一端加入 2 mL 1 $mol \cdot L^{-1}$ 的 KI 溶液;另一端加入 1 mL 饱和 $HgCl_2$ 溶液。静置数日后,可观察到鲜艳火红色的碘化汞形成,且会移动。这是因为

红色的 HgI_2 遇过量的 KI 时会溶解形成为无色的 $KHgI_3$。结果就好像是红色的 HgI_2 徐徐向 $HgCl_2$ 方向移动。

(2) 硅酸凝胶中碘化铅的形成

加 3.2 mL 1 $mol \cdot L^{-1}$的 HAc 于 4 mL 相对密度为 1.06 的水玻璃中,使呈微酸性,立即加入 1 mL 1$mol \cdot L^{-1}$的 $PbAc_2$ 溶液。混合均匀,静置使成凝胶后,再加 1 mL 2 $mol \cdot L^{-1}$的 KI 溶液于凝胶面上,使成一薄层。数日后,可见闪目嫩黄色的碘化铅大晶片形成。

(3) 硅酸凝胶中铬酸铜的形成

先混合 4 mL 1 $mol \cdot L^{-1}$的 HAc 与 1 mL 0.2$mol \cdot L^{-1}$的 K_2CrO_4 溶液,然后将此液倒入 5 mL 相对密度为 1.06 的水玻璃中,混合静置,使成一带碱性的凝胶,再加入 2 mL 0.5$mol \cdot L^{-1}$的 $CuSO_4$ 溶液于凝胶面上,静置数日后铬酸铜就形成。

2. 白明胶的制备与李塞根环

离子能在凝胶中扩散,由于没有对流存在,化学反应生成的不溶物在凝胶中呈现出节奏沉淀,称为李塞根(Liesegang)环:称 1 g 白明胶于 15 mL 水中微热溶解,再加入微量 $K_2Cr_2O_7$。将此热溶液分成两份,分别倒入培养皿和试管内,置冰箱内冷却,即成凝胶。取一小粒 $AgNO_3$ 晶体于培养皿内的凝胶上,另倒入 0.5 mL 饱和 $AgNO_3$ 溶液于试管内的凝胶面上,分别盖紧,置于冰箱中。数日后就可见到 $Ag_2Cr_2O_7$ 的环状花纹。其成因可能是:高浓度的 $AgNO_3$ 由中央向四周扩散。Ag^+ 离子与 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子相遇,在超过 $Ag_2Cr_2O_7$ 的 K_{sp}时,即形成第一环微晶,然后以它为核心,吸引四周的 Ag^+ 与 $Cr_2O_7^{2-}$ 成为较大结晶。近邻区内离子浓度减小,不足以形成沉淀,于是出现空白区,过此地带后,两种离子浓度的乘积又可超过其 K_{sp},如此又出现第二、第三、……个环。这种情况也许与自然界中的玉石与胆结石的形成等等现象的存在有一定相似之处。

3. 碱式碳酸铜凝胶的制备及其触变与离浆现象

将 0.5 mL 0.1 $mol \cdot L^{-1}$的 NaOH 溶液与 5.5 mL 1$mol \cdot L^{-1}$的 Na_2CO_3 溶液混合,将其倒入装有 5 mL 1$mol \cdot L^{-1}$$CuSO_4$ 溶液的试管中,就得碱式碳酸铜之凝胶。摇动片刻,流动性增加,静置数小时或过夜,则又成凝胶,如此往复之表现,称为触变现象。如将碱式碳酸铜凝胶置于 60 ℃ 左右的水浴中约 20 min,就可发生离浆现象。

在凝胶中,分子的扩散系数明显降低,大小混杂的高聚物分子,其扩散速度更呈现出明显差别,这就是凝胶电泳与凝胶色谱的基本原理。

Ⅵ. 参考资料

1 周祖康,顾锡人,马季铭.胶体化学基础.北京:北京大学出版社,1987

2 赵国玺.表面活性剂物理化学.北京:北京大学出版社,1984

3 郑忠.胶体科学导论.北京:高等教育出版社,1989

4 陈宗淇等.胶体化学.北京:高等教育出版社,1984

5 复旦大学高分子组.高分子实验技术.上海:复旦大学出版社,1983

第七章 粉末 X 射线衍射技术

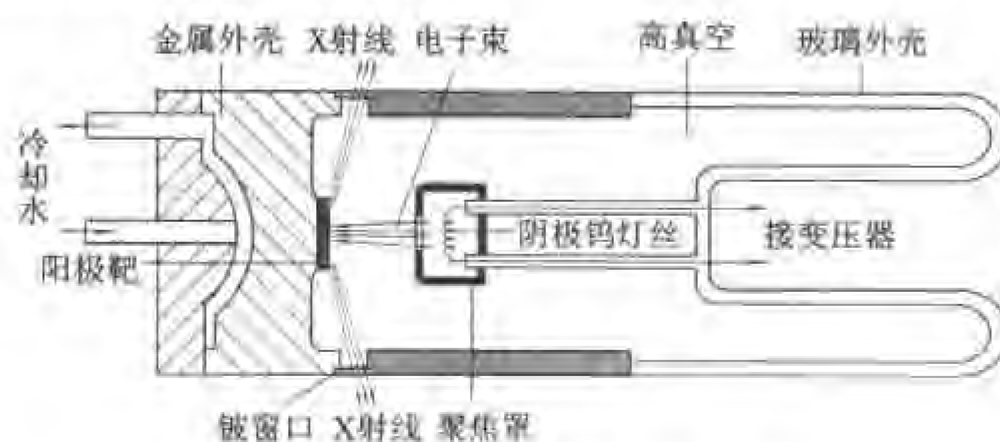
Ⅰ. 引言

一定波长的 X 射线照射到晶体上，将出现衍射现象。借此可以对晶体的物相及结构进行分析测定。20 世纪 60 年代问世的四圆衍射仪及 80、90 年代推出的二维面探单晶衍射仪使得单晶结构测定更为精确、快速，使得单晶结构分析作为常规测定工具成为可能。然而对于一些难于培养单晶的化合物，就无法进行单晶结构分析。但是 80% 以上的固体化合物是以微晶形式存在，可以使用多晶粉末衍射方法。相对而言，多晶粉末衍射方法更为简单、快速和方便。多晶衍射在化学、物理、材料科学与工程、冶金、金属物理等领域广泛地应用。其最大的用途是对晶体的物相进行定性和定量分析，同时它还可用于衍射谱的指标化和点阵参数的测定、粉末衍射图谱全拟合精修晶体结构，晶粒尺寸及点阵畸变测定，结晶度测定，残余应力测定，织构分析，薄膜的厚度、密度、表面与界面粗糙度与层序分析，高分辨衍射测定单晶外延膜结构特征等。它也可提供晶体对称性、晶体内部三维空间中原子排布的情况以及晶体中分子的结构式等方面的一些信息。所以，多晶粉末法在科研、生产和教学中的应用仍在不断增加。

用于测定晶体结构的 X 射线，其波长大约为 0.05～0.25 nm（即 0.5～2.5 Å），与晶体的点阵面间距大致相当。由布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ 可知，小于 0.05 nm 的 X 射线，其衍射线的衍射角集中在小角度区，分辨率较差；而大于 0.25 nm 的 X 射线易被样品和空气吸收，使衍射强度降低。

一、X 射线的产生及其特性

X 射线源可以是 X 射线发生器或是同步辐射 X 射线源。图Ⅳ－7－1 为 X 射线管示意图，它由阴极灯、阳极靶和真空密封装置等组成。



图Ⅳ－7－1 X 射线光管示意图

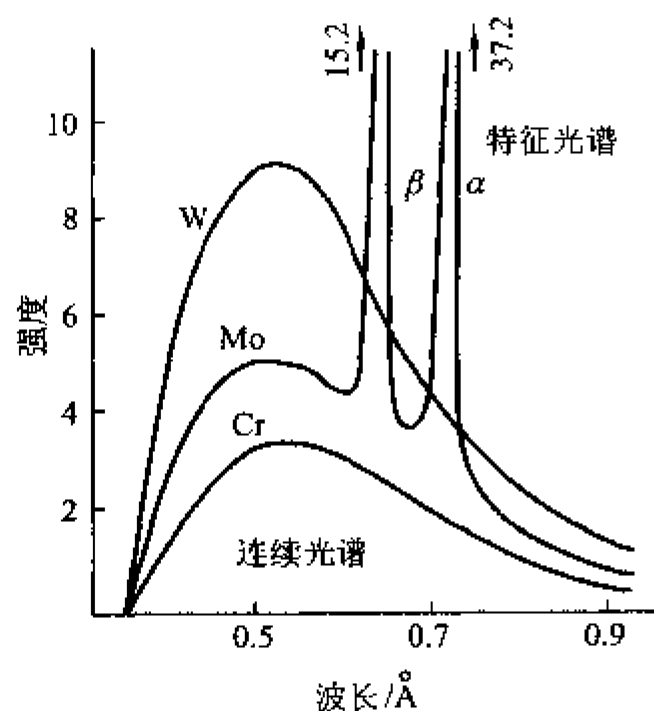
在 X 射线发生器产生高压电场的作用下，X 射线管阴极发射出的电子迅速加速撞向阳极靶，电子运动受阻，大部分动能转化成热能，小部分的能量转变成 X 射线能量，产生波长在 10^{-3} －10^{1} nm 的连续 X 射线。X 射线管产生的 X 射线为连续光谱，其中含有几条强度很强的特征光谱（参见图Ⅳ－7－2）。但特征谱线只占 X 射线管辐射总能量的很小一部分。特征光谱的波长和 X 射线管的工作条件无关，只取决于对阴极组成元素的种类，是阴极元素的特征谱线。对于

不同的金属阳极靶，产生特征 X 射线的临界电压不同。特征 X 射线的单色性很好，其半峰宽度一般小于 10^{-4} nm。X 射线粉末衍射中常用的铜靶，其 K 线特征 X 射线的临界电压为 8.981 kV，钼靶为 20.01 kV。当管电压继续增高，只能增加 X 射线的强度。

设高速电子的动能超过靶材原子某层电子的电离能，并且将它击出原来壳层，则靶原子将成为激发态的游离原子。于是处在较外层的电子便跃入内层填补空位，靶原子又成为低能量基态，同时发出一个光子。该光子的波长与原子初始态能量差 ΔE 之间的关系为：

$$\lambda = hc/\Delta E \qquad (\text{Ⅳ}-7-1)$$

在 X 射线衍射实验中，最常用的是 K 特征 X 射线，即当 K 层电子被击出，随后这些 K 层的空位被高能级的电子填充所产生的辐射。其中 $K_{\alpha1}$、$K_{\alpha2}$，$K_{\beta1}$ 线是分别由 $L_{\text{Ⅲ}}$、$L_{\text{Ⅱ}}$ 和 $M_{\text{Ⅲ}}$ 壳层的电子跃补到 K 层时所产生的辐射。铜靶的这三条 X 射线波长分别为 0.154051 nm，0.154433 nm 和 0.139217 nm。由于 $K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$ 线的波长非常接近，在低衍射角时不易分辨，通常总称其为 CuK_{α} 线。它们的强度比为 1:0.497。由此其平均波长以 0.15418 nm 计算。



图Ⅳ－7－2　X 射线管产生的 X 射线谱

二、单色器

在物相和结构分析中，只有 K 特征 X 射线是有用的，而且通常只采用 K_{α} 线。所以除了选择合适操作条件（如管电压）外，还需要将连续谱以及 K_{β}X 射线滤去。使 X 射线管产生的 X 射线单色化的方法主要有滤波片法和晶体单色器法。滤波片法是利用物质对 X 射线的吸收限进行滤波，除去不需要的连续谱和 K_{β} 射线。滤波片材料的选择是根据阳极靶元素来确定的。一般选用的滤波原子序数低于靶元素原子序数 1 或 2 的元素，其 K 吸收限波长正好在靶元素的 K_{α} 和 K_{β} 波长之间。如当使用 Cu 靶 X 射线时，以镍作为滤波单色器。使用滤波片是最简单的单色化方法，但只能获得近似单色的 X 射线。

反射型的晶体单色器，效果比滤波片好。选择一种发射率较强的晶体，使其表面与原子密度大的晶面平行，再将晶体弯成一定曲率。当 X 射线射到其表面时，同样可以得到符合布拉格反射定律的单色及其谐波的 X 射线。如欲避免谐波反射，可采用萤石的(111)面。在这种晶面上二次谐波的反射极弱，而高次谐波可用降低管电压的办法抑制其产生。由于晶体表面弯成一定的曲率，有聚焦作用，因此可以增加单位面积上的 X 射线强度。石墨是目前已知效率最高的反射型单色器。

三、辐射波长的选择

利用 X 射线衍射法测定物相成分与晶体结构时，必须根据样品的化学成分，正确选择 X 射线阳极靶。通常，特征 X 射线波长要稍大于试样中各元素的 K 吸收限，使 K 系荧光 X 射线的产生几率减小。因此，靶元素的原子序数应比样品中元素的原子序数大 4 或 5 以上。常用的 X 射线管阳极靶材有铜、铁、钴、铬和钼等。

通常，波长越长，或者说 λ/d 数值越大，相邻衍射线的分辨率越大。因此，对多相物质和结

构复杂的物质进行测定时，应选用特征谱线较长的靶材。当然，分辨率的提高将会失去部分高衍射角的衍射线。表Ⅳ－7－1为常用阳极靶的 K 系辐射波长及其滤波器等数据。

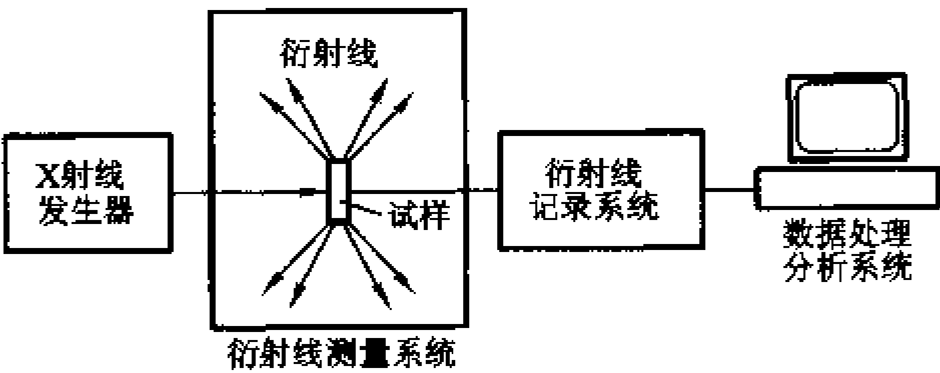
表Ⅳ－7－1　常用阳极靶的 K 系辐射波长数据

靶材元素	原子序数	波长 λ/nm				工作电压 U/kV	滤波器	
		$K_{\alpha1}$	$K_{\alpha2}$	K_{α}^{*}	K_{β}		K_{α}	K_{β}
Cr	24	0.228962	0.229351	0.22909	0.208480	20～25	Ti,Sc,Ca	V
Fe	26	0.193597	0.193991	0.19373	0.175553	25～30	Cr,V,Ti	Mn
Co	27	0.178892	0.179278	0.17902	0.162075	30	Mn,Cr,V	Fe
Ni	28	0.165784	0.166169	0.16591	0.150010	30～35	Fe,Mn,Cr	Co
Cu	29	0.15405	0.154433	0.15418	0.139217	35～40	Co,Fe,Mn	Ni
Mo	42	0.070926	0.071354	0.07107	0.033225	50～55	Y,Sr,Ru	Nb,Zr
Ag	47	0.055941	0.056381	0.05609	0.049201	55～60	Ru,Mo,Nb	Pd,Rh

* 按习惯方法，取 $K_{\alpha}=\frac{2}{3}K_{\alpha1}+\frac{1}{3}K_{\alpha2}$ 作为 K_{α} 辐射的平均波长。

四、衍射仪

X射线多晶衍射仪器有各种各样。它可进行物相的定性和定量分析，新一代的X射线多晶衍射仪，一般在基本配置基础上，根据用途、分析研究的对象，可配置安装特殊功能的附件和软件。但衍射仪的主要组成部分都包括：X射线发生器、衍射测角仪、衍射线探测器（参见图Ⅳ－7－3）。



图Ⅳ－7－3　X射线衍射仪构成框图

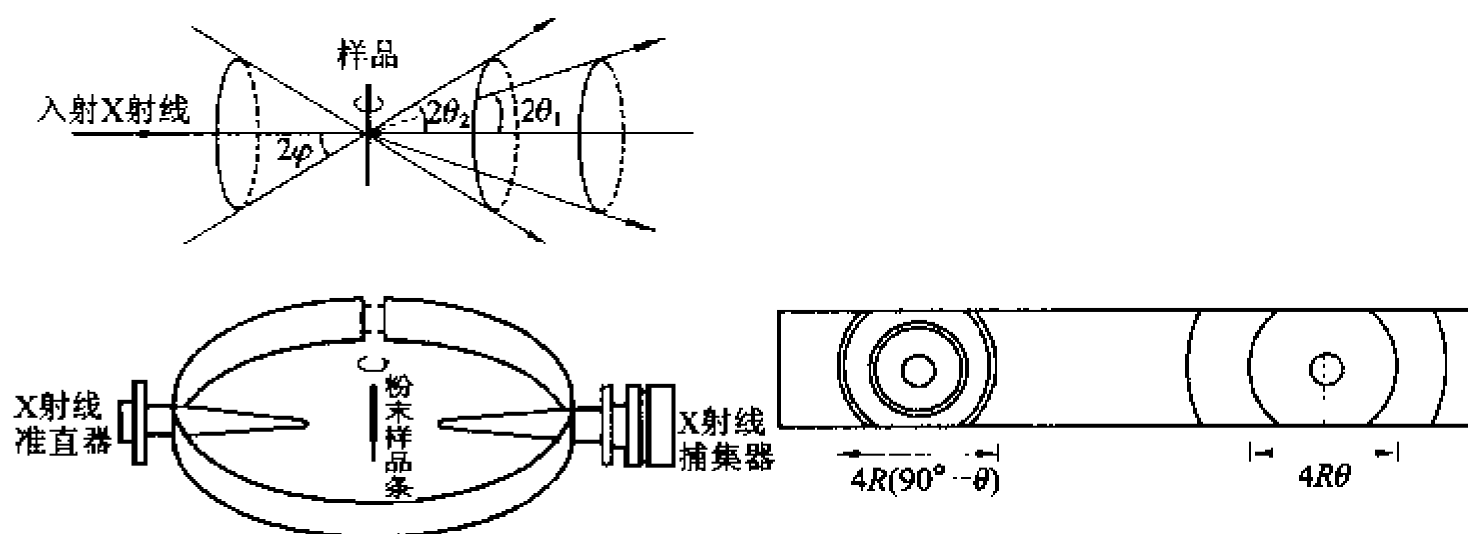
根据X射线的检测记录方法的不同，多晶衍射仪可分为两大类：照相法和衍射法。照相法使用感光胶片记录衍射强度，如德拜－谢乐照相法。而衍射仪法采用X射线检测器来检测衍射强度及衍射方向，通过测量记录系统及计算机处理得到多晶衍射数据并可得到衍射图谱。

仪器四着重介绍的是X射线多晶衍射仪。粉末照相法X射线晶体分析仪是由X射线发生器和照相机两大部分组成。根据照相底片和试样的安排方法不同，又分为德拜－谢乐（Debye－Scherrer）法、聚焦照相法和塞曼－波林法、纪尼叶法和双筒聚焦法等。德拜－谢乐照相法设备简单，所获得的衍射图花样非常直观，可是灵敏度和分辨率较低，定量测量比较困难，精度也差。但因其在测试及数据处理方法上相对简单，在早期被广泛应用。德拜－谢乐照相法的测定及数据处理方法可使学生对衍射花样的形式有较深刻的理解，故在此处对其作一介绍。

Ⅱ. 德拜－谢乐照相机

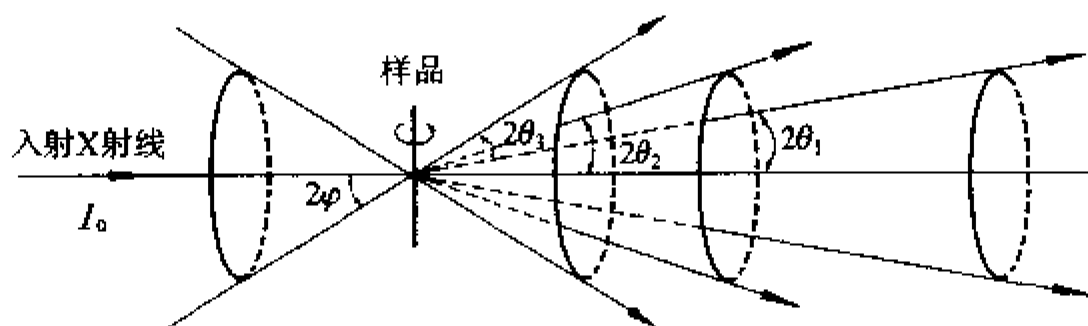
照相机所用感光底片与衍射花样间的关系如图Ⅳ－7－4。长条状的底片，其长短和宽度根据照相机而定。底片卷成圆筒形安装在特定半径的金属筒的内壁，根据底片打孔处的位置不同，安装方式可分为三种：正装法，反装法和不对称法。试样则放置于圆筒的中心轴上。由于试样中的粉末晶粒呈无规则取向，再加上照相时样品绕轴均匀回转，从而为各组晶面都提供了符合布拉格反射条件的机会。这些以圆锥面射出的衍射条纹在底片上形成一对对的弧形曲线。

如图Ⅳ－7－4所示，入射的X射线通过准直器成为近乎平行的X射线束照射在样品上。光栏孔由合金银制成，可防止荧光辐射。与准直器相对的是X射线捕集器。该锥状管用以捕集透射的X射线，这样可减少X射线的漫射，避免底片背景过深。捕集器的出口处可安装荧光屏和铅玻璃。当准直器对准X射线的光轴时，荧光屏亮度最大。入射光栏和出射光栏的直径通常分别为0.5 mm和1.5 mm或1.0 mm和2.5 mm。



图Ⅳ－7－4　粉末照相法工作原理示意图

在图Ⅳ－7－4中，底片安装使用不对称法[也称为斯特劳曼尼斯(Straumanis)法]，在准直器和捕集器处分别打一个孔，卷成圆筒状装在照相机盒内。由于样品中的晶体呈完全无规则的排列，晶面在各个方位上的取向概率相等，因而总会有许多小晶面正好处于适合各个衍射条件的位置上。晶面间距为 $d_{(hkl)}$ 的各面网组都能分别形成以 4θ 为顶角的锥形衍射线(如图Ⅳ－7－5所示)，而在底片上曝光产生一对对弧线。当晶面与入射X射线之间的夹角大于45°时，所形成的背反射角用 φ 表示，$\varphi = 90° - \theta$。



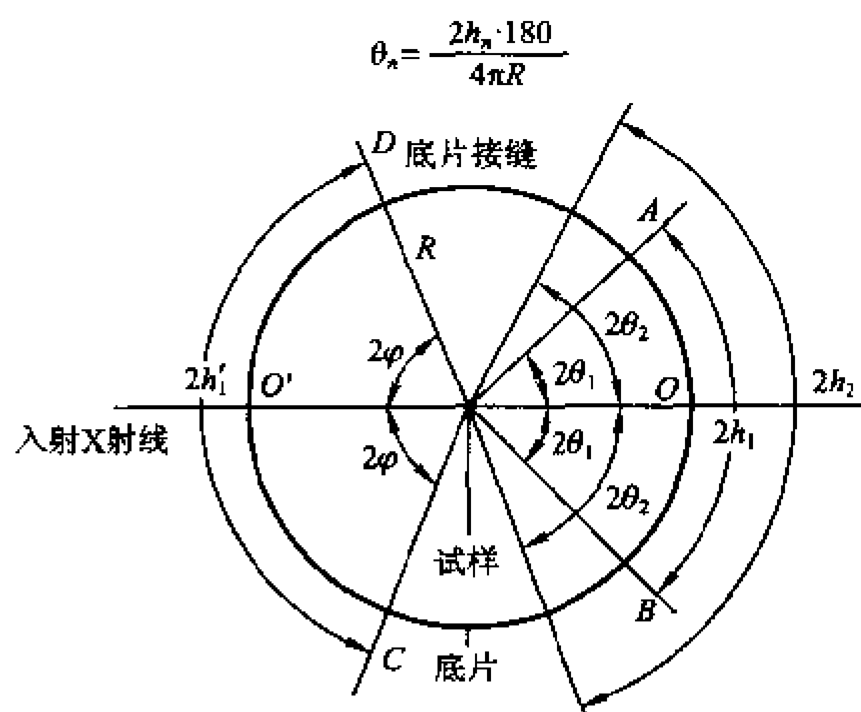
图Ⅳ－7－5　粉末样品衍射情况示意图

图Ⅳ－7－6为德拜－谢乐照相法底片与试样及X射线相互关系的平面图。测量底片上各

对弧线之间的长度 $2h_n$，就可由式Ⅳ－7－2求得 θ_n 角度值

$$\theta_n = \frac{2h_n \cdot 180}{4\pi R} \qquad (Ⅳ-7-2)$$

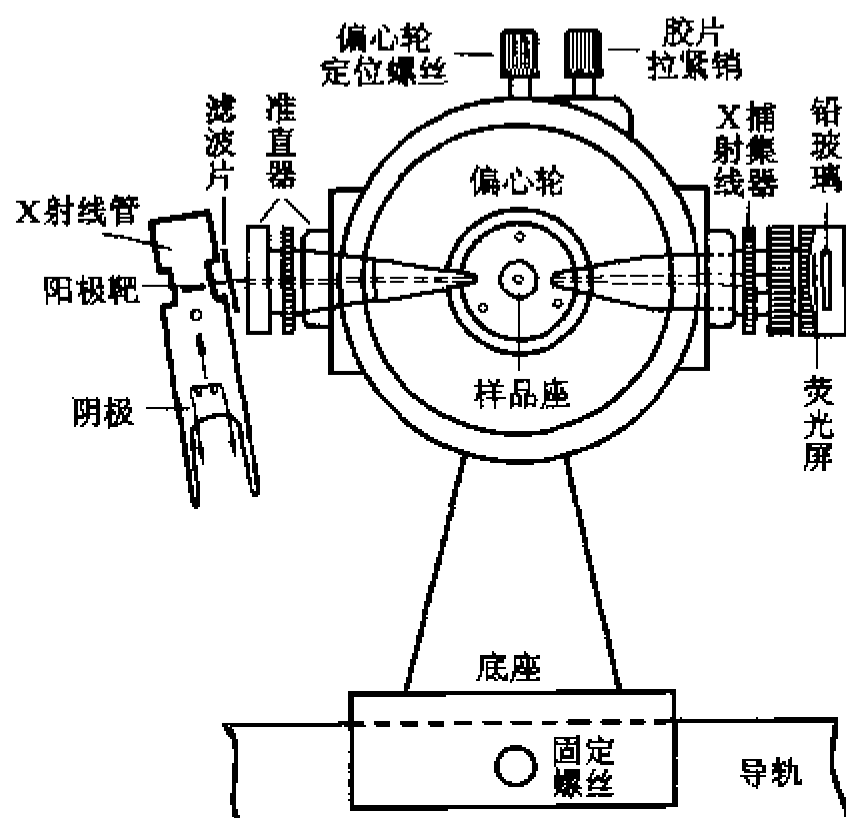
式中 R 为底片的内圆半径。将上式代入式(Ⅱ－30－3)就可计算得到一系列 d 值。同时，从底片上还可目测定出各弧线对的相对强度。



图Ⅳ－7－6　试样、底片、入射 X 射线和衍射线示意图

为了便于计算，一般照相机的内径定为 114.6 mm 或 57.3 mm。在理想条件下，底片中线上每 1 mm 将对应于 1°或 2°角。当然，底片必须紧贴在机盒内壁并用拉紧销把底片固定。使用不对称法便于校正因底片收缩、相机半径不准确、试样弱微偏心等原因造成的误差。

各生产公司所设计的仪器尽管各有特点，但其主要部件设计大同小异。图Ⅳ－7－7为丹东仪器厂生产的 JF－1 型德拜－谢乐照相机示意图。

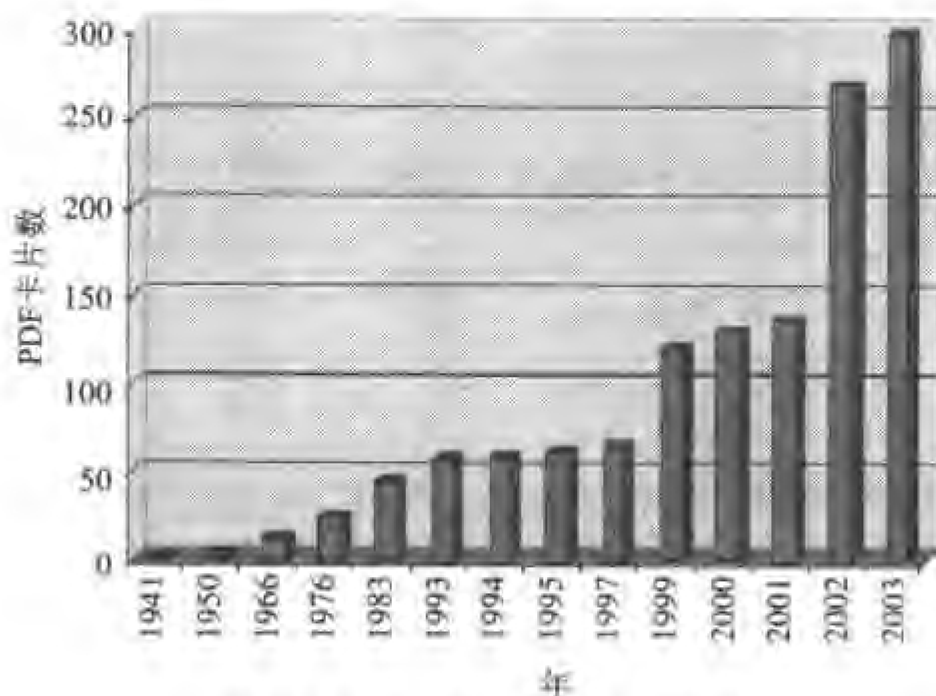


图Ⅳ－7－7　德拜－谢乐照相机及立式 X 射线管示意图

Ⅲ. 物相分析

物质的多晶 X 射线衍射图，由它本身的晶体结构特征所决定。每种结晶物质都有其特有的衍射花样(衍射线的位置和强度)。它们由晶胞的形状、大小，原子或离子的种类及其它们在晶胞中的位置所决定的。因此对于特定波长的 X 射线，不同的晶体的衍射谱图不同。对于多相样品，其 X 射线衍射谱由所含各相的衍射叠加而成，其中每种物质的特有衍射花样保持不变，就如“指纹”一样，因此可将它们用于鉴别物质、物相分析。

物相分析方法是将实验测得的一系列 d_i 和 I_i(衍射花样)与已知的数据作比较。因此需要收集大量的已知物质的粉末衍射谱图。早在 1938 年 Hanawalt J D 和 Rinn H W 等人就发起以 $d-I$ 数据组代替衍射花样，制备衍射数据卡片(Powder Diffraction Data，简称 PDF 卡)。卡片中数据以一定的格式填入，分组编号。1941 年美国材料试验协会(American Society for Testing and Materials，ASTM)重印这些卡片出版了第一集 PDF 卡，至今已出版了 52 集，超过 250 000 种衍射花样。现在，收集、出版 X 射线粉末衍射谱图的工作由美国材料与试验协会和结晶学、陶瓷、矿物等学会以及英国、加拿大、法国的有关学会共同组成一个粉末衍射标准联合会－国际衍射数据中心(Joint Committee on Powder Diffraction Standards － International Center for Diffraction Data，简称 JCPDS－ICDD)进行。自 1965 年以来，每年都有约 2000 个新的衍射花样加到 PDF 中，近 5 年来增加幅度大大加快，特别是今年发行的 PDF 几乎等于过去几十年的总和(参见图Ⅳ－7－8)。随着 PDF 卡的数量日益增加，人工检索愈加困难。计算机的发展，引入使得这个问题得以解决。1963 年开始出版发行了 PDF 数据库磁带，可以使用计算机进行检索。现在已将所有的 PDF 卡数字化，且从 1987 年起 ICDD 已不再出版印刷 PDF 卡片，而是出版发行 CD 光盘 PDF 数据库并建立了在线数据库。人们可以使用计算机进行在线或 CD 光盘检索。



图Ⅳ－7－8　PDF 卡增长示意图

一、X 射线粉末衍射卡片说明

PDF 除 d、I 和密勒指数 hkl 外，还包括一些其他数据。早期 PDF 卡片印刷在一张 7.6 cm × 12.7 cm 的卡片上。至今 PDF 的格式、所包括的内容信息均有不少变化，图Ⅳ－7－9 和图Ⅳ－7－10 分别为 1941 年和 1995 年出版的 $Ce_2(SO_4)$PDF 格式，由此可见其变化和发展。

d	5.5	2.85	3.03
I/I_1	1.00	1.00	1.00
I	50	50	40

$Ce_2(SO_4)_3$		
		Z=
a=	b=	c=
A=	C=	
D=		
n=	ω =	ε =

dlnA λ =.708	$\frac{I}{I_1}$	dlnA λ =.708	$\frac{I}{I_1}$
8.5	0.01	1.82	0.02
8.0	0.02	1.76	0.12
6.7	0.04	1.71	0.20
6.1	0.50	1.68	0.12
5.5	1.00	1.63	0.04
4.85	0.04	1.56	0.14
4.33	0.16	1.495	0.04
3.50	0.50	1.463	0.04
3.03	0.80	1.430	0.04
2.75	1.00	1.370	0.04
2.71	0.04	1.330	0.20
2.60	0.02	1.275	0.08
2.47	1.14	1.260	0.08
2.37	1.14	1.240	0.06
2.27	1.14	1.195	0.02
2.15	0.35	1.165	0.04
2.05	0.04	1.135	0.02
2.01	0.04	1.104	0.02
1.93	0.06	1.054	0.04
1.87	0.60	1.052	0.04

图Ⅳ-7-9　1941 年出版的第一组中 $Ce_2(SO_4)_3$ 卡片

为了便于说明，可将 PDF 卡片如表Ⅳ-7-2 分为 10 个区，并对各区的所含的内容和信息分别加以介绍：

1. **1A**、**1B**、**1C** 三栏分别为衍射图中衍射强度第 1、2、3 的三条衍射线对应的面间距。**1D** 为最大面间距。

2. **2A**、**2B**、**2C** 对应于上述各衍射线的相对强度 I/I_1，最强的衍射线的强度定为 100。

3. '**3**'为实验条件。其中：

Red.——测试使用的 X 射线种类，如 CuK_α、MoK_α 等；

λ——所用的 X 射线波长；

Filter——滤波片；

Dia.——照相机直径；

Cut off——所用的测试方法(照相法或衍射仪法)能测得的最大面间距；

Coll.——光栏狭缝的大小；

I/I_1——测定相对衍射强度方法；

***d*Corr.Abs.?**——*d* 值是否经过吸收校正；

Ref.——参考文献。

4. '**4**'为样品的晶体学数据，各个符号分别表示：

Sys.——样品所属晶系；

S.G.——空间群；

a_0、b_0、c_0——晶胞参数；$A = a_0/b_0$、$C = c_0/b_0$；

α、β、γ——晶轴之间夹角；

Z——单位晶胞中化学式单位的数目；

Ref.——参考文献

5. '**5**'为样品的某些物理性质：

$\varepsilon\alpha$、$n\omega\beta$、$\varepsilon\gamma$——折射率；

1–208

$Ce_2(SO_4)_3$

Cerium Sulfate

Rad. $MoK_{\alpha 1}$ λ 0.709 Filter Beta d-sp

Cut off Int. I/I_{cor}

Ref. Hanawalt, J.,Rimn, H., Frevel,L.,*Anal.Chem.*,10457(1938)

Sys. S.G.

a	b	c	A	C
α	β	γ	Z	mp

Ref.

D_x D_m 3.912 SS/FOM

Color Colorless, green

CAS#: 13454-94-9. Color and measured density from Data on Chemicals for Ceramic Use, *National Research Commctl Bulletin 107.* Decomposition temperature is 920 C at 746nm.

dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl
9.5	6		1.56	14	
8.0	2		1.50	4	
6.7	4		1.46	4	
6.1	50		1.43	4	
5.5	100		1.37	4	
4.85	4		1.32	20	
4.33	16		1.28	8	
3.50	50		1.26	8	
3.03	80		1.22	6	
2.85	100		1.19	2	
2.71	4		1.17	4	
2.60	2		1.14	2	
2.47	14		1.11	2	
2.37	14		1.09	4	
2.27	14		1.05	4	
2.15	35				
2.08	4				
2.01	8				
1.93	6				
1.87	60				
1.82	2				
1.76	12				
1.71	20				
1.68	12				
1.63	4				

图Ⅳ－7－10　1995 年出版的第一组中 $Ce_2(SO_4)_3$ 卡片

Sign——光学性质的正负；

2 *V*——光轴夹角；

D_x——用 X 射线测定的晶体密度（***D*** 则为用其他方法测定的密度）；

m.p.——熔点；

Color——肉眼或在显微镜下观察到的样品颜色；

Ref.——参考文献。

6. ‘**6**’为样品来源、制备方法、化学分析数据、升华点（s.p.）、分解温度（r.p.）、转变点（t.p.）、收录衍射图温度等有关资料。

7. ‘**7**’是化学式和英文名称。

8. ‘**8**’是矿物学名称或结构式，右上角标记符号为☆表示数据的可靠性很高；**O** 表示数据可靠性较低；*i* 表示已指标化，可靠性介于前两者之间；*C* 表示衍射数据从理论计算获得。

9. ‘**9**’是衍射线的面间距、相对衍射强度、衍射指标。

10. ‘**10**’是 PDF 卡片编号。如 1－208，表示第 1 集中第 208。

表Ⅳ－7－2 粉末衍射卡片示例

<table>
<tr><td>d</td><td>1a</td><td>1b</td><td>1c</td><td>1d</td><td colspan="6" rowspan="2">7 8</td></tr>
<tr><td>I/I_1</td><td>2a</td><td>2b</td><td>2c</td><td>2d</td></tr>
<tr><td colspan="5">Rad. λ Filter
Dia. Cut. off Coll.
I/I_1 dCorr. abs? 3
Ref.</td><td rowspan="4">d(Å)</td><td rowspan="4">I/I_1
9</td><td rowspan="4">hkl</td><td rowspan="4">d(Å)</td><td rowspan="4">I/I_1
9</td><td rowspan="4">hkl</td></tr>
<tr><td colspan="5">Sys. S.G.
a_0 b_0 c_0 A C 4
α β γ Z D_x
Ref.</td></tr>
<tr><td colspan="5">$\varepsilon\alpha$ $n\omega\beta$ $\varepsilon\gamma$ Sign
2V D_x m.p. Color 5
Ref.</td></tr>
<tr><td colspan="5">6</td></tr>
</table>

二、PDF 卡片索引简介

PDF 卡片数量巨大，所以在卡片之外又编制了索引，以便迅速查到所需的卡片，才能进行物相分析。

1. 英文字顺索引(Alphabbetical Index)

如果已知物质的名称或分子式而需查找其粉末衍射数据，可用这类索引。该索引有助于迅速鉴定样品所属物相。字顺索引又按物质的类别不同分为无机物、矿物、有机物及有机物分子式索引。在英文名称后列出化学式、三强线的 d 值和相对强度，最后为卡片编号。相对强度采用十级制，标于 d 值右下角。最强线用“x”表示，若有特别强的线，则用“g”表示。

2. 数字索引

当被测物质的化学成分和名称完全未知时，必须利用此类索引。索引按各物质粉末衍射图中最强线的 d 值由大到小排列，用以从衍射数据确定样品物相。数字索引又分为 Hanawalt 和 Fink 两种方法。

(1) Hanawalt 索引

以每一张卡片中 $2\theta<90^\circ$的三根最强线的 d 值作为检索根据，以黑体表示，再按强度递减顺

序列入五个 d 值，最后注明该物质的化学式及卡片编号。

考虑到 d 值测定可能会有误差，索引按 d 值范围分成若干组，由大到小排列。另一方面，当两条衍射线的强度差小于25%时，则将这两个 d 值位置对调，也编入索引。所以，同一物质可能在索引中只出现一次，也可能出现两次或三次。各组内则依第二根线的 d 值递减顺序排列。

(2) Fink 索引

该索引各条目的内容与 Hanawalt 索引相同，但它以每一物质的标准衍射花样中八根最强线的 d 值作为物质的指标，按 d 值大小分区排列。强度为前四位的 d 值用黑体字印刷，并各自放在第一位排列一次。各强线轮番占据第一位时，不改变整个数列的顺序。

三、定性物相分析方法

首先用衍射仪方法或照相法测定样品的粉末样品的衍射谱图，计算各衍射线对应的 d 值，测量各线条的相对强度，按 d 值顺序列成表格。当已知被测样品的主要化学成分时，利用英文顺序索引查找卡片。在包含主元素的各物质中找出三强线相符的卡片编号，取出卡片，核对全部衍射线，如果符合，便可定性。

在样品组成元素未知的情况下，可利用数字索引进行分析。首先注意样品归属为无机或有机物，再在 $2\theta<90°$ 的衍射线中选取三根或四根最强线，可分别按前述方法用 Hanawalt 或 Fink 索引分组查找。若数据相符则按编号取出卡片。对比被测物和卡片上的全部 d 值和 I/I_1 值。若 d 值在误差范围内，强度基本相当，则可认为定性完成。

要是被测物质为两个或更多物相的混合物，过程就比较复杂。最好能配合化学元素分析或其他检测方法，逐一确定。设法使各物相的衍射线或峰完全不重叠，逐一检出尚不算非常困难；而混合物各相常会发生衍射峰相互重叠的现象，使得其相对强度变大，这就需要结合其他手段细心分辨。为了精确测定 2θ 值，可以使用标样。

四、电子计算机检索简介

将 PDF 资料输入数据库，并编成正、反两个文件包。正文件以 PDF 为索引，内容包括各卡片的编号、化学式、主元素(原子序数大于10的元素以及硼和氮)、三强线、物质类型，以及每一谱线的面间距、相对强度和密勒指数。反文件则以 d 值为索引，存放具有某一晶面间距的全部卡片的编号。未知物分析要用反文件查找，再通过正文件核对、筛选。计算机程序可计算各检出相在实验谱中分配到的强度及剩余的强度。根据这些数据可以辅助判断漏检和误检，也可有助于混合物分析。

目前很多衍射仪都配有计算机、粉末衍射数据库和相应程序，能够迅速地进行物相分析。

Ⅳ. 粉末 X 射线衍射方法在物理化学中的若干应用

一、衍射图的指标化

晶体上每个晶面在三晶轴上的截数之倒数成简单的互质整数比，通常称为晶面指数 hkl。利用粉末衍射图确定相应的晶面指数就称为指标化。指标化结果可以用于确定晶体所属晶系。以下着重介绍立方晶系样品的指标化工作。

立方晶系其晶胞的三边等长，夹角均为90°。通过解析几何可以证明，晶面间距 d 与边长 a_0 之间有下列关系

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{IV}-7-3)$$

代入布拉格方程可得：

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{IV}-7-4)$$

由一个物相产生的同一张粉末X射线谱图上，$\lambda^2/4a_0^2$ 为一常数，其布拉格角 θ 正弦的平方比可化为一系列整数之比。但对于各种点阵类型的晶体，由于结构因素的作用，引起系统消光，所以能产生衍射的晶面指数就会不同。由表Ⅳ－7－3所列立方晶系三种晶格的 $(h^2 + k^2 + l^2)$ 的数值可见，有些晶面就不能产生衍射。所以根据衍射花样线条的分布可确定一个物相的点阵类型，进而推得相应的指数 hkl。如果在检测的误差范围内没能找到整数互质序列，则该结晶物质可能属于其他晶系。

表Ⅳ－7－3 立方晶系 $(h^2 + k^2 + l^2)$ 的可能值*

hkl	$(h^2 + k^2 - l^2)$		
	简单立方	体心立方**	面心立方
100	1	——	—
110	2	2(1)	—
111	3	——	3
200	4	4(2)	4
210	5	——	—
211	6	6(3)	—
—	—	——	—
220	8	8(4)	8
300	9	——	—
310	10	10(5)	—
311	11	——	11
222	12	12(6)	12
320	13	——	—
321	14	14(7)	—
—	—	——	—
400*	16	16(8)	16
410 322	17	——	—
411 330	18	18(9)	—
331	19	——	19
420	20	20(10)	20
⋮	⋮	⋮ ⋮	⋮

* 只列出低指数部分。

** 括号内为 $(h^2 + k^2 + l^2)/2$。

非立方晶系由两个或两个以上不相等的点阵常数，这使得指标化变得复杂。下面列出四方、正交和六方三种晶系的晶面间距与晶胞参数之间的关系式：

四方晶系 $$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a_0^2}+\frac{l^2}{c_0^2} \tag{Ⅳ-7-5}$$

正交晶系 $$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a_0^2}+\frac{k^2}{b_0^2}+\frac{l^2}{c_0^2} \tag{Ⅳ-7-6}$$

六方晶系 $$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\cdot\frac{(h^2+k^2+l^2)}{a_0^2}+\frac{l^2}{c_0^2} \tag{Ⅳ-7-7}$$

根据上述关系，利用赫尔－戴维(Hull－Davey)创立的图解法可以获得其密勒(Miller)指数，详见有关著作[1]。

二、立方晶系样品参数的测定

1．晶胞点阵常数 a_0 和晶胞体积 V_c

已知入射 X 射线波长及密勒指数，根据式(Ⅳ－7－4)可以容易计算得到 a_0，其三次方即为晶胞的体积 V_c。

为了减少测量误差，可以选取 θ 角较大的衍射线若干条进行计算，取其平均值。

2．晶胞中含有的分子数 Z

$$Z=\frac{\text{晶胞质量}}{\text{一个“分子”的相对质量}}=\frac{V_c\cdot D}{M/L} \tag{Ⅳ-7-8}$$

式中 V_c 为晶胞体积；D 为晶体密度；M 为物质的摩尔质量，L 为阿伏加德罗常数。例如，已测知镍的 $a_0=0.35238$ nm，则 $V=43.756\times10^{-24}$ cm^{3}；$D=8.907$ g·cm^{-3}；$M=58.69$ g·mol^{-1}；可求得 $Z\approx4$(整数)。

3．晶体密度 D_r

在空间结构确定的情况下，单位晶胞所含“分子”数 Z 已知，利用上述关系式则可以反过来求得用 X 射线衍射法测得的晶体密度。这就是 PDF 中的 D_r。

三、粉末样品晶体粒度和比表面积的测定

无论以照相法或衍射仪法获得的衍射图，其衍射“线”都有一定宽度。这一现象既与 X 射线光源波长分布和发散度、狭缝记忆及其仪器的其他因素有关，也与样品的晶粒大小有关。前者总称为几何宽化，后者则称为物理宽化。当晶粒小于 0.1 μm 时，衍射线将弥散宽化。晶粒越小，衍射线越宽。而对同一样品来说，宽化程度将随衍射角 2θ 的增大而越加明显。

1．晶体平均粒度

多晶实际上是由一些细小的单晶紧密聚集而成的二次聚集态，而每一个细小单晶则称为一次聚集态。通常所指的平均晶粒度是指一次聚集态在某一晶面的法线方向上的平均厚度 δ_{hkl}。它与衍射线宽度的增加值 β_{hkl} 之间的关系可用谢乐公式表示

$$\delta_{hkl}=\frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \tag{Ⅳ-7-9}$$

式中 β_{hkl} 以弧度表示，K 为与晶体形状有关的常数，通常取值为 0.89，也可近似地取为 1。为减少误差，通常用衍射仪在某一衍射角范围内以慢速扫描得到一个加宽了的衍射峰；另以晶粒大于 10^{-3} cm 的不弥散的标准试样晶体，测得它在相同操作条件下的谱线宽度作为仪器的几何宽化

值。两者之差即样品的粒度宽化 β_{hkl}。选用标准试样的衍射角应尽可能与待测样品的衍射角相近。这样，由式(Ⅳ－7－9)就可求出晶粒在这一方向的“粒度”大小。

2．立方晶系粉末样品的比表面积

设晶粒为正立方体，根据晶体密度或 D_x 可求得晶体的比表面积 A。

$$A = \frac{6\delta_{hkl}^2}{D_x \cdot \delta_{hkl}^3} = \frac{6}{D_x \cdot \delta_{hkl}} \qquad (Ⅳ-7-10)$$

四、晶体结构的推定

利用四圆衍射仪，可以用单晶对晶体结构进行精确的测定。但对于那些难以获得单晶的样品，特别是对于较低级晶系的样品来说，粉末衍射法仍是测定晶体结构的重要和主要的手段。如表Ⅳ－7－2所示，在晶体的X射线衍射图中，往往有许多衍射线有规律地不出现，即称为系统消光。系统消光是晶体结构中微观对称性的反映。例如带心格子和含有平移动作微观对称元素可使某些衍射点的结构振幅 $|F_{hkl}|$ 有规律地等于零。例如，在面心结构的晶体衍射图中，衍射指数 hkl 三者为奇偶混合时，其晶面的衍射线并不出现。因此可以根据晶体的系统消光规律，判断晶体所属的空间格子及所含微观元素，它对于确立晶体的对称性有重要作用。

根据法国晶体学家布喇菲(A Bravais)所论证，晶体的阵胞有14种空间格子(称为14种布喇菲点阵)，这14种布喇菲点阵与晶体微观对称元素的合理组合得到的微观对称元素系称为空间群。有230个空间群对应于32个点群。通过系统消光确定空间群，以及每一空间群所包含的对称元素可参阅有关资料[2~5]。有些消光规律只能确定该晶体属于哪二、三个空间群，还需要利用衍射强度的统计规律以及晶体的其他性质来进一步确定。例如，由于两种或更多原子之间的相互干涉，某些衍射线强度改变甚至消失的现象则需要应用其他手段予以修正。

测定一个未知结构的晶体所属的空间群，不仅可以全面地了解晶体的对称性，而且也才有可能进一步确定原子在晶胞中的位置。晶胞中原子的坐标参数一经确定，根据假设的结构模型就能计算原子间距离、成键原子间的键长和键角以及平面间交角等结构参数[3,4]。

五、定量相分析

一般的定量分析方法，可以精确地测定样品的元素组成，可是难以确定样品中各物相的元素组成以及各相的含量。粉末X射线衍射图中，衍射线的强度与它本身的含量有关。根据各种物相的X衍射线的强度可以对混合物中多种晶相的相对含量进行测定。盖革计数器的出现，使得粉末X射线衍射线的定量相分析的精确度及测量速度都大为提高。

晶体X射线衍射强度 I 可用下面的关系式表示：

$$I = I_0 \cdot \left(\frac{e^4}{m^2 c^4}\right) \cdot \frac{(1+\cos^2 2\theta)}{2} \cdot \frac{\lambda^3}{16\pi R^2 \sin^2\theta\cos\theta} \cdot \frac{|F_{hkl}|^2}{V_c} \cdot D_t \cdot V \qquad (Ⅳ-7-11)$$

这个强度公式是对单相物质而言的。式中 I_0 为入射X射线强度，e、m、c 分别为电子的电荷和质量以及光速，第3项称极化因子，R 为照相机或衍射仪测角台半径，$(\sin^2\theta \cdot \cos^2\theta)^{-1}$ 为洛仑兹(Lorentz)因子，D_t 为温度因子，V 为参加衍射的粉末样品总体积。

对于多相物质，参加衍射物质中的各个相对X射线的吸收各不相同。若它的某一组成物相 I 的质量分数为 w_i，某一 hkl 的衍射强度为 I_i，纯 I 相 hkl 衍射的强度为 I_i^0，考虑样品的吸收，可得：

$$I_i = I_i^0 w_i (\mu_i / \overline{\mu}) \qquad (\text{Ⅳ}-7-12)$$

式中 μ_i 为物相 i 的质量吸收系数，$\overline{\mu}$ 为样品的平均质量吸收系数（$\overline{\mu} = \sum_i w_i \mu_i$）。由已知成分比例的工作曲线求出 $\mu_i/\overline{\mu}$，即可根据某一衍射线的 I_i 和 I_i^0 值，由公式（Ⅳ－7－12）计算出 I 相的质量分数 w_i。

Ⅴ．参考资料

1 Culliry B D. Elements of X－ray Diffraction, 2nd edn. Addison－Wesley Publishing Co, Inc, Reading, Mass, 1978

2 Lonsdale K. International Table for X－ray Crystallography. Vol I. The Kynoch Press, 1952

3 韩建成．多晶X射线结构分析．上海：华东师范大学出版社，1989

4 周公度．晶体结构测定．北京：科学出版社，1981

5 李树棠．晶体X射线衍射学基础．北京：冶金工业出版社，1999

第八章　温度的控制技术

Ⅰ．引言

温度对物理化学的各种参量和化学反应有着极其显著的影响，因此许多实验工作是在某一指定温度下，或是以一定的升（降）温速率下进行的。在物理化学实验中，控温范围可分为高温（＞250℃）、常温（室温～250℃）和低温（室温～－55 K）。其控温的基本原理是相同的，差别仅在于合理地选择工作介质和控制元器件而已。从控温要求来看，有恒温控制和程序升、降温控制两种。

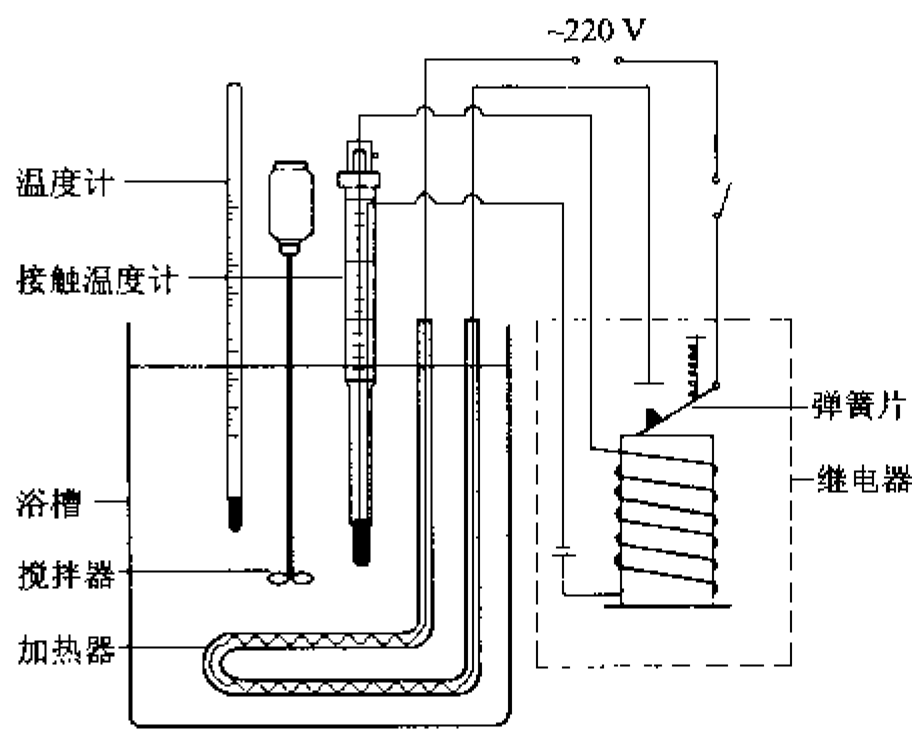
Ⅱ．常温控制

在常温区域欲控制被研究体系的某一温度，通常采取两种办法：一种是利用物质的相变点温度来实现。如液氮（－195.9℃）、冰－水（0℃）、干冰－丙酮（－78.5℃）、沸点水（100℃）、沸点萘（218.0℃）、$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$（32.38℃）等。这些物质处于相平衡时，温度恒定而构成一个恒温介质浴，将需要恒温的测定对象置于该介质浴中，就可以获得一个高度稳定的恒温条件。显然，这些恒温介质浴的优点是操作简便、价廉和高稳定度。其缺点是恒温温度不能随意调节，因此限制了其使用范围。另一种是利用电子调节系统，对加热器或制冷器的各种状态进行自动调节，使被控对象处于设定的温度之下。

恒温水浴是一种最常用的控温装置。它通过电子继电器对加热器自动调节，来实现恒温目的。当恒温浴因热量向外扩散等原因使体系温度低于设定值时，继电器迫使加热器工作。直至体系再次达到设定温度时，又自动停止加热。这样周而复始，就可以使体系温度在一定范围内保持恒定。

普通恒温浴的结构是由浴槽、温度计、搅拌器、加热器、接触温度计（或称导电表）和继电器等

部分组成。其装置如图Ⅳ－8－1所示。



图Ⅳ－8－1　恒温水浴装置示意图

恒温水浴的工作原理简述如下：

一、浴槽

浴槽包括容器和液体介质。如果要求设定的温度与室温相差不太大，通常可用20 L的圆形玻璃缸作容器。若设定的温度较高（或较低）则应对整个槽体保温，以减小热量的传递速度，提高恒温精度。

恒温浴通常以蒸馏水为工作介质。如对装置稍作改动并选用其他合适的液体作为工作介质，则上述恒温浴可在较大的温度范围内使用。关于工作介质的选择，要根据恒温范围而定。可参考表Ⅳ－8－1所列数据。

表Ⅳ－8－1　某些液体介质的工作温度范围

液体介质	适用温度范围/℃
乙醇或乙醇水溶液	－60～30
水	0～90
甘油	80～160
液体石蜡或硅油	70～200

二、温度计

由于设定（控制）温度用的接触温度计的精度不够高，必须再用一支分度值为0.1℃的水银温度计以便观察恒温浴的温度。此温度计应尽量安装在靠近被测系统。

三、搅拌器

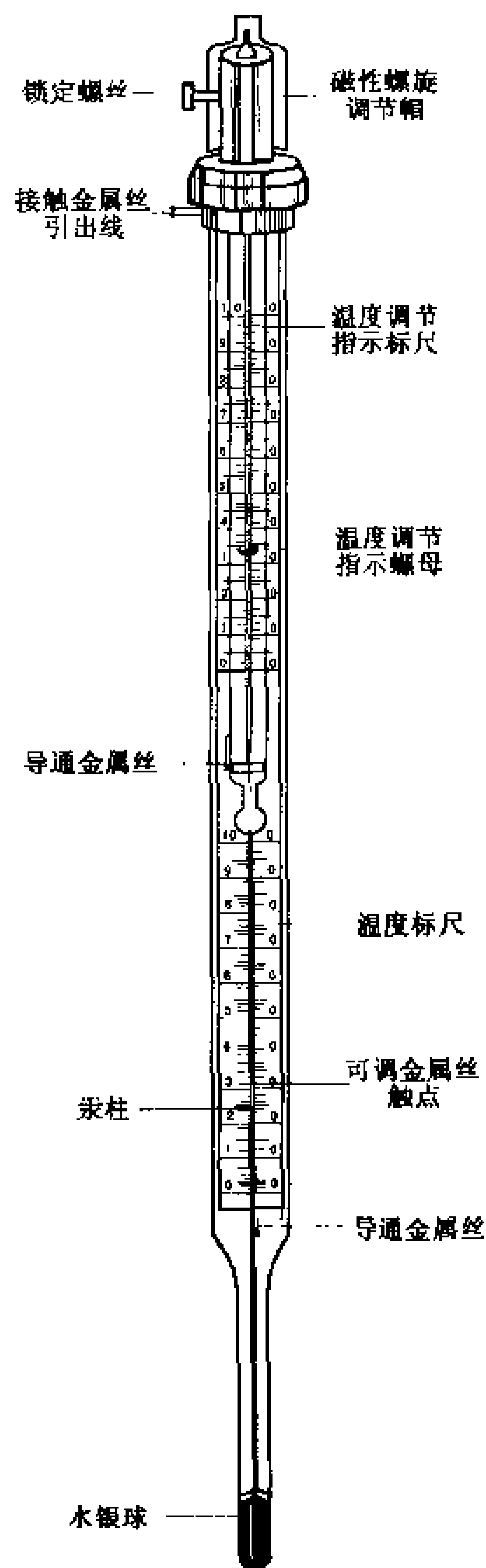
搅拌器以小型电动机带动，其功率可选40 W，用变速器或变压器来调节搅拌速率。搅拌器一般应安装在加热器附近，使热量迅速传递，以使槽内各部位温度均匀。

四、加热器

电加热器的选择原则是热容量小、导热性能好、功率适当。如果容量为 20 L 的浴槽，要求恒温在 20 ~30℃之间，可选用 200 ~300 W 的电加热器。室温过低时，则应选用较大功率或采用两组加热器。

五、接触温度计

接触温度计又称水银导电表。其结构如图Ⅳ-8-2 所示。水银球中部装有金属丝，温度计上半部有另一金属丝，两者通过引出线接到继电器的信号反馈端。接触温度计的顶部有一磁性螺旋调节帽，用来调节上部金属丝触点的高低。同时，从温度计调节指示螺母在标尺的位置(以上限)可以估读出大致的控温设定温度值。浴槽温度升高时，水银膨胀并上升至触点，继电器内线圈通电产生磁场，加热线路弹簧片跳开，加热器停止加热。随后浴槽的热量不断向外扩散，使温度下降，此时水银收缩并与触点脱离，继电器的电磁效应消失，弹簧片弹回而接通加热器回路，系统温度又开始回升。如此接触温度计反复工作，而使系统温度得到控制。可以说它是恒温浴的中枢，对恒温起着关键作用。应注意的是，当实际温度恒定在设定温度范围内时，应将接触温度计上的锁定螺丝旋紧，以免实验过程中因震动等原因引起接触温度计偏离原设定值。



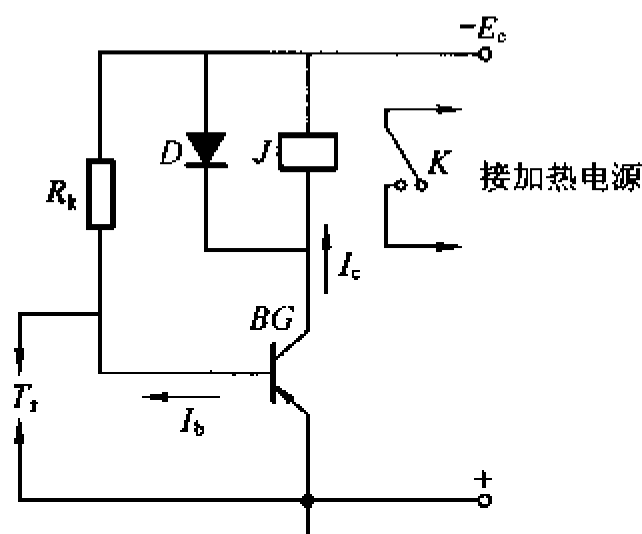
图Ⅳ-8-2　水银接触温度计示意图

六、继电器

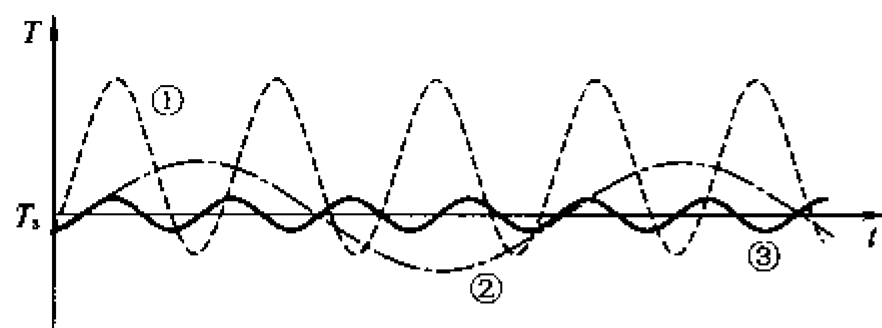
继电器必须与加热器和接触温度计相连，才能起到控温作用。实验室常用的继电器有电子管继电器和晶体管继电器。典型的晶体管继电器电路，如图Ⅳ-8-3 所示。它是利用晶体管工作在截止区以及饱和区呈现的开关特性制成的。其工作过程是：当接触温度计的触点 T_r 断开时，E_c 通过 R_K 给锗三极管 BG 的基极注入正向电流 I_b，使 BG 饱和导通，继电器 J 的触点 K 闭合，接通加热电源。当被控对象的温度升至设定温度时，T_r 接通，BG 的基极和发射极被短路，使 BG 截止，触点断开，加热停止。当 J 线圈中的电流突然变小时，会感生出一个较高的反电动势，二极管 D 的作用是将它短路，避免晶体管被击穿。必须注意，晶体管继电器不能在高温下工作，因此不能用于烘箱和马弗炉等高温场合。

衡量恒温水浴的品质好坏，可以用恒温水浴灵敏度来度量。通常以实测的最高温度值与最低温度值之差的一半数值来表示其灵敏度。

恒温浴的灵敏度又称恒温浴的精度，其数值愈小表示该恒温浴性能愈好。灵敏度与采用的工作介质、感温元件、搅拌速度、加热功率大小、继电器的物理性能等因素均有关系。灵敏度曲线一般有图Ⅳ-8-4 所示的几种形式。曲线①是由于加热器功率过大、热惰性小引起的超调量；曲线②加热器功率适中，但热惰性大引起的超调量；曲线③加热器功率适中，热惰性小、温度波动小，即恒温浴灵敏度较高。



图Ⅳ-8-3　晶体管继电器工作原理示意图



图Ⅳ-8-4　恒温浴灵敏度曲线的几种形式

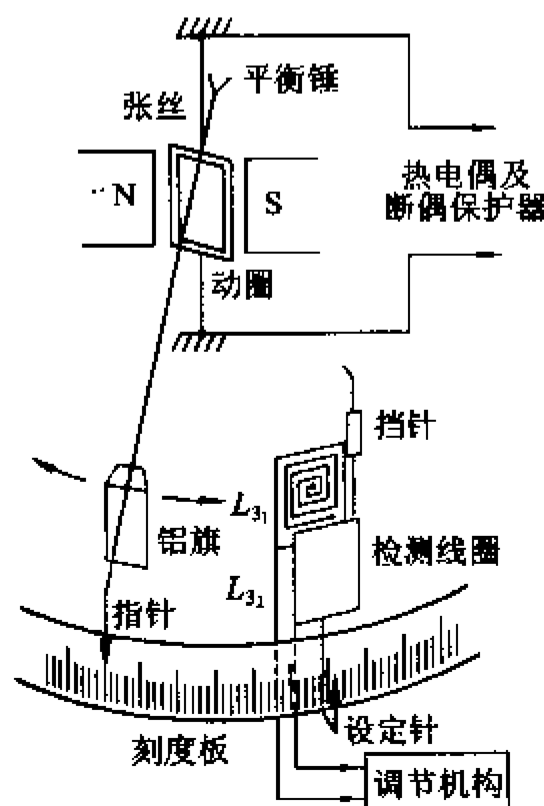
Ⅱ．高温控制

高温通常指250℃以上的温度，上述的有些设备就不再适用。

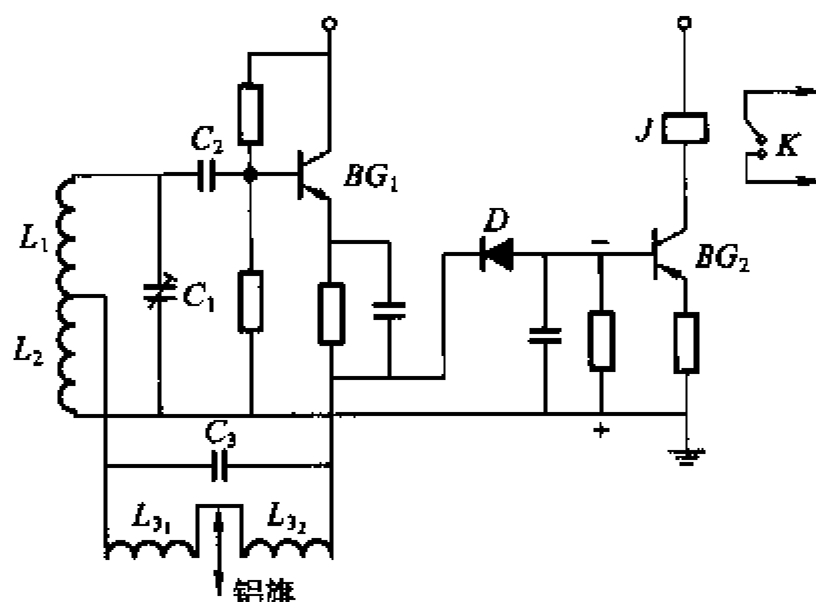
一、动圈式温度控制器

动圈式温度控制器采用能工作于高温的热电偶作为变换器，常用于马弗炉和管式炉等高温条件下的温度控制。其原理如图Ⅳ-8-5所示。热电偶将温度信号变换为电压信号，加于动圈式毫伏表的线圈上。该线圈是用张丝悬挂在外磁场中，当线圈中因电流通过而感生的磁场与外磁场相作用时，线圈就偏转一个角度，所以称为"动圈"。偏转的角度值与热电偶的电动势成正比，通过指针在刻度板上直接将被测温度指示出来。为了便于观察，指针上装有一片"铝旗"，它随指针左右偏转。在刻度板后面另装有一个可调节设定温度的检测线圈 L_3，通过刻度板前面与之相连的设定指针指示设定的温度。

动圈式温度控制器的控温原理如图Ⅳ-8-6所示。检测线圈 L_3 与电容 C_3 组成一个谐振型的选频网络，接在振荡管 BG_1 的射极回路中。L_1、L_2、C_1 和 BG_1 构成一个三点式的振荡器，



图Ⅳ-8-5　动圈式温度检测机构示意图



图Ⅳ-8-6　动圈式温控器的部分线路

其振荡频率为 f_1。当被控对象的温度低于设定温度时，铝旗在检测线圈 L_3 之外，此时 L_3 的电感量最大，L_3C_3 的固有频率 f_3 低于振荡频率 f_1，因此选频网络对 f 呈低值电容性阻抗，振荡器的损耗小，处于全振荡状态。此振荡电压被二极管 D 检波成直流电压，加在直流放大管 BG_2 的基极上，使 BG_2 导通，继电器 J 的触点 K 闭合，进而驱使另一功率较大的交流接触器动作，最终使电加热器工作。当温度上升至设定温度值时，铝旗全部进入检测线圈中，由于铝旗的高频涡流效应，使 L_3 的电感量减小，而 L_3C_3 选频网络的谐振频率 f_3 接近等于 f_1，呈高值纯电阻性阻抗，此时振荡器的损耗增大，破坏了振荡条件而停振或振荡极弱。二极管 D 检波后的直流电压也随之降低，使 BG_2 的直流放大器处于截止状态，继电器 J 随即断开、加热停止。为防止被控对象的温度高于设定温度时铝旗冲出 L_3，产生错误的加热动作，因而在 L_3 旁加一挡针。

二、比例－积分－微分温度控制

1．PID 温度控制的调节规律

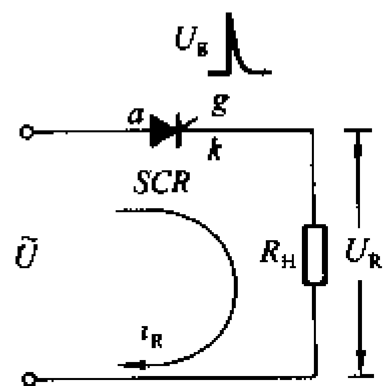
在物理化学实验和研究工作中，常需对被测系统的温度进行精密控制，以适应各种特殊的实验对象、多变的实验条件和各种突发性的外界因素的干扰。在控温的调节规律上要求能实现比例、积分、微分控制，简称 PID 控制，不像前述的加热器只能有断和通两种工作状态。

PID 控制能在整段过渡过程时间内，按照偏差信号的变化规律，自动地调节通过加热器的电流，故又称"自动调流"。当温度偏差很大时，加热电流也很大；当偏差信号逐渐变小时加热电流会按比例作相应的降低，这就是所谓的"比例调节"规律。但是当被控对象体系温度升至设定值时，偏差为零，加热电流也将降为零，就不能够补偿体系向环境的热耗散。因此单靠比例调节不能保持体系在设定值时的热平衡，体系温度必然下降，也即产生"偏差"。在比例调节的基础上再加上微分调节规律，那么，在过渡过程时间的一开始，就能输出一个较单比例调节大得多的加热电流，使体系温度迅速回升，缩短过渡过程时间。但这种加热电流具有按微分指数曲线降低的规律，随着时间的增长，加热电流会逐渐降低，控制过程随即从微分调节规律过渡到比例、积分调节规律。加上微分调节规律后，能有效地控制热惰性大的体系，并能对付突发性的干扰因素。

因此，PID 调节器能按比例、积分、微分调节规律自动地调节加热电流，而电流调节是通过一个可控硅电路来实现的。

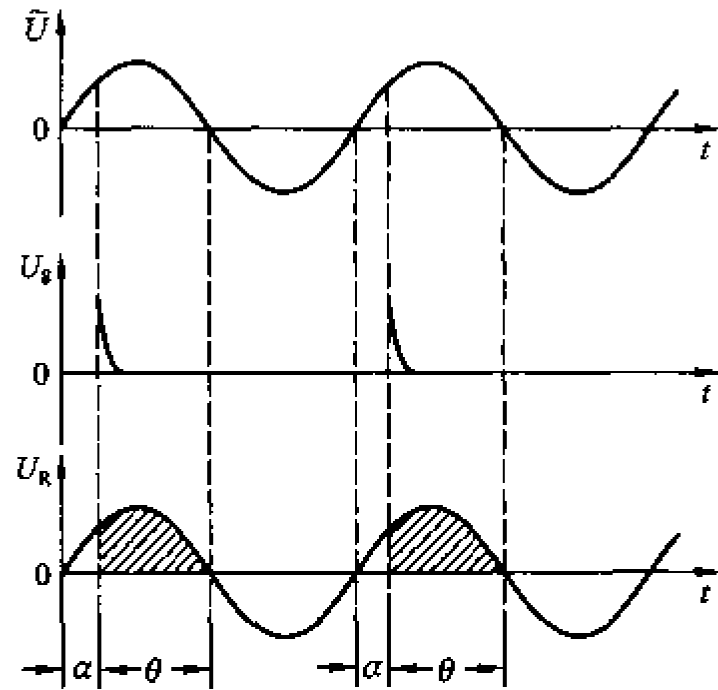
2．可控硅调流原理

将一交流电压加在图Ⅳ－8－7所示的可控硅 SCR 的阳极 a 和阴极 k 之间，如果其正向电压小于可控硅的转折电压，可控硅则不导通。但只要在其控制极 g 和阴极间加上一个触发脉冲电压，可控硅即导通。此时如将该触发脉冲电压去除，可控硅仍会继续维持其导通状态，直至正半周结束。在可控硅导通时，有一整流电流 i_R 流过电热丝 R_H，R_H 两端电压 U_R 的波形如图Ⅳ－8－8 所示。当交流电过渡到负半周时，可控硅截止。当交流电再次处于正半周时，因没有触发电压输入，故可控硅仍处于截止状态。如有一个脉冲信号电源，能在每一正半周时，以某一相位角（又称控制角）α 同步地输入一个触发电压 U_g，可控硅就能以半波整流的形式连续工作。图中 θ 称为导通角。显然，控制角 α 开的越迟，导通角 θ 越小，通过电热丝的平均电流就相应减

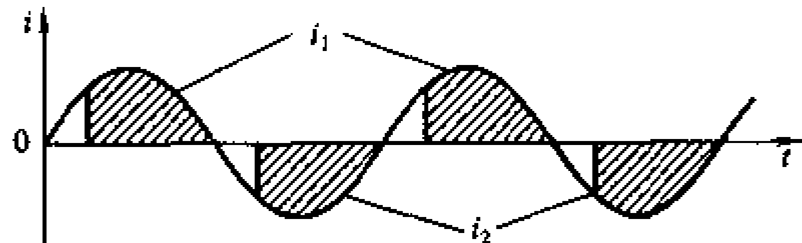


图Ⅳ－8－7　可控硅整流原理图

小。以上就是可控硅的调流原理。由于单半波可控硅整流电路的效率不高，因此实际使用中均采用双半波可控硅交流控制电路，其整流后的波形如图Ⅳ－8－9所示。

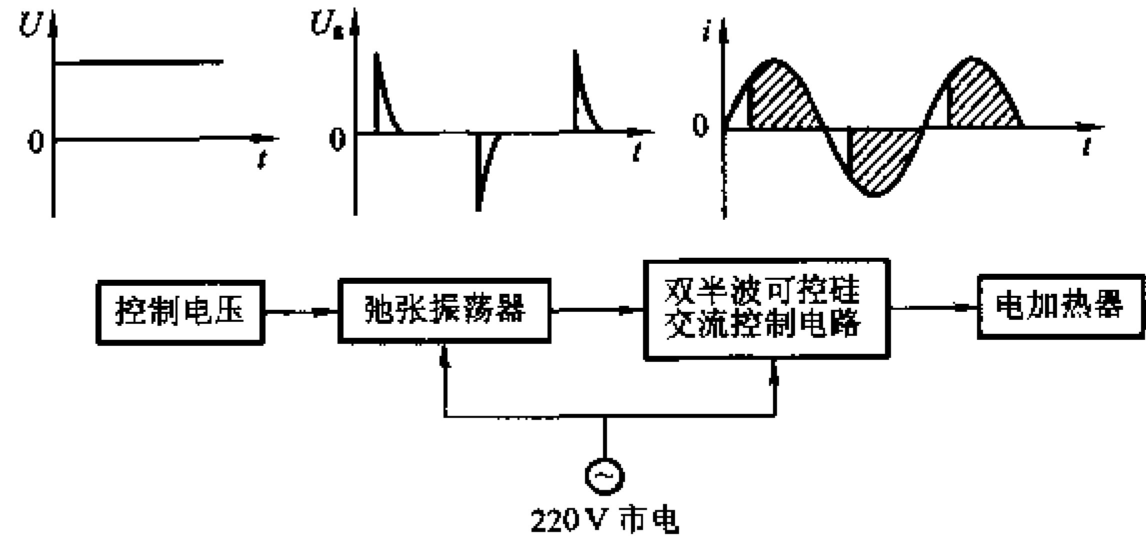


图Ⅳ－8－8　触发电压输入相位角对可控硅导通的影响



图Ⅳ－8－9　双半波可控硅交流控制整流后的波形

为了实现可控硅的自动调流，要求脉冲信号源输出电压的控制角 α 能根据偏差信号的大小自动调节。常用的脉冲信号源是以单结晶体管为主要元件构成的“弛张振荡电路”，其特点是所用交流电源与可控硅加热电路均取自市电电源，因而其输出的脉冲信号能与可控硅的工作电压严格同步。弛张振荡器输出的触发电压控制角受输入到弛张振荡器中的控制电压的控制。控制电压越大，输出的触发脉冲控制角越早，可控硅加热电路的输出功率也就相应变大，反之则小。其过程可参见图Ⅳ－8－10。起控制作用的直流电压通过弛张振荡器变换成具有一定控制角度的触发脉冲电压，去触发可控硅使之导通，最后使电加热器输出一定的功率。



图Ⅳ－8－10　可控硅调流过程示意图

3．PID 调节器的工作原理

PID 调节器的核心部分是一个带有负反馈回路的放大器。它兼有比例、积分和微分型规律的调节作用。

(1) 比例调节

所谓比例调节就是要求输出的控制电压能跟随偏差信号电压的变化，自动地按比例增加或减小。常用“比例带”P 来衡量这种比例调节作用的强弱，其定义为：

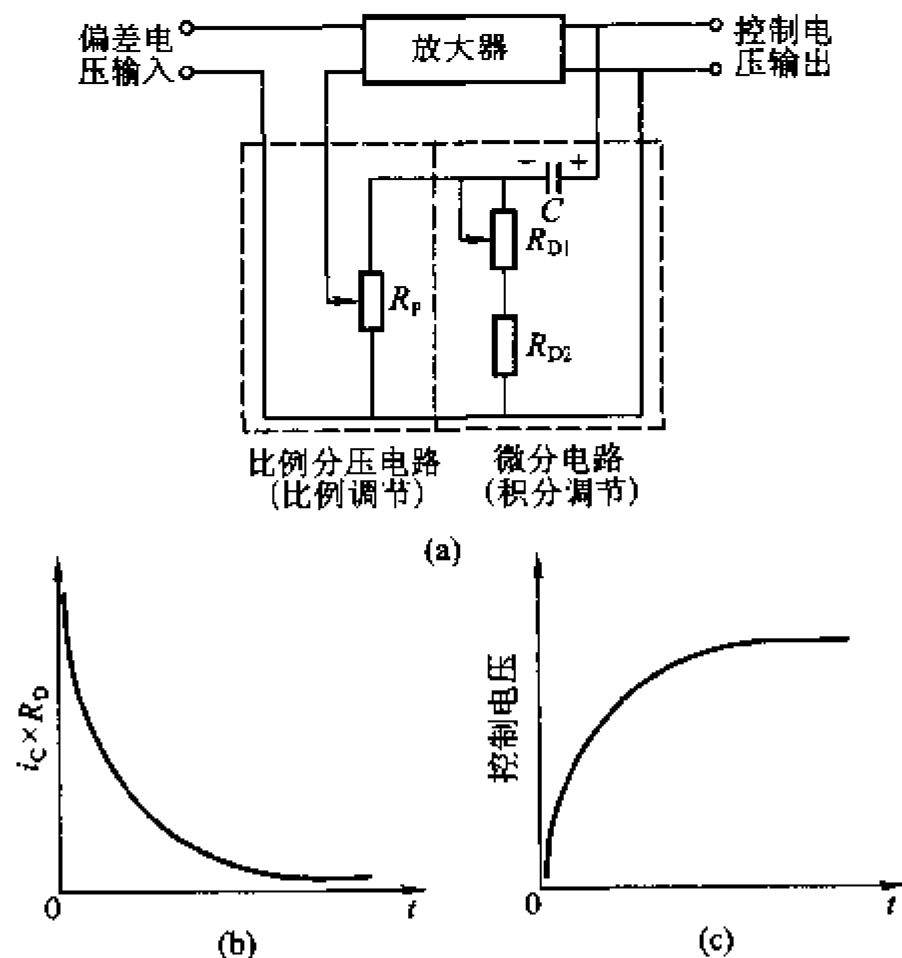
$$P=\frac{\text{偏差电压}}{\text{控制电压}}$$

显然，比例带是放大器放大倍数的倒数。比例带越小，比例调节作用则越强，在同样的偏差电压作用下，放大器输出的控制电压越大，最终在可控硅加热电路中的输出功率也相应增大。

如要使被控对象的温度能稳定在设定值处，就必须使加热器在单位时间内继续提供一定的热量以补偿被控对象向环境耗散的热量。由于在单纯的比例调节中，加热器提供的功率会随着温度上升时偏差的减小而降低。当加热器提供的热量不足以补偿耗散时，温度就不再回升上去，这种现象称为“静差”，在单比例调节中是不可避免的。

(2) 比例－积分调节

为克服单比例调节中产生的静差，通常在比例反馈电路之前加一个微分反馈电路，该电路所产生的反馈电压会随时间的增长而自行降低。图Ⅳ－8－11(a)是其电路图，图中的 R_p 是起比例调节作用，放大器输出端的控制电压不直接加在 R_p 上，而是通过微分电路 C、R_D($R_D=R_{D1}+R_{D2}$)，再将 R_D 上随时间衰减的电压加在 R_p 上。微分电路的特点是：控制电压加到微分电路的两端时，充电电流 i_c 一开始很大，但随着电容器 C 上充电电压的升高而不断降低，因此 R_D 上的电压($i_c\times R_D$)随时间 t 的变化如图Ⅳ－8－11(b)所示微分型指数衰减规律。显然，R_{D1} 阻值越



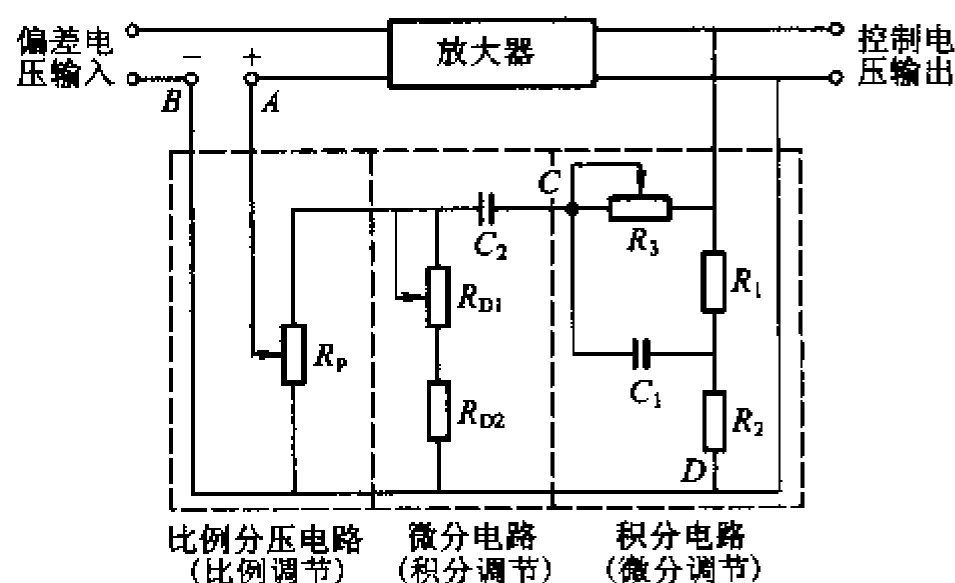
图Ⅳ－8－11 比例－积分调节电路原理图

大，i_c 的衰减速度越慢，R_p 上的电压衰减亦越慢。这种随时间衰减的电压加到比例调节电阻 R_p 上后，反馈网络输出端 A、B 间的反馈电压即具有随时间按指数衰减的规律，又能通过 R_p 调节反馈电压在放大器输入电压中的比例。因此放大器输出的控制电压呈现的变化规律为：开始时由于反馈电压很大，致使总的输入电压很小，因而控制电压也很小。随着反馈电压按微分型指数衰减，总的输入电压按积分型的指数规律递增。输出的控制电压也按积分型指数规律递增，如图Ⅳ－8－11(c)所示。因此加热电流与偏差信号的积分成比例，当偏差电压随着被控温度的回升而减小时，输出的控制电压也随即减小。这时，充了电的电容器 C 上的电压，还是原来的控制电压值。此时导致电容器 C 反过来向 R_D 缓慢放电，由于放电时电流方向相反，A、B 端反馈电压的极性反转，成为正反馈，致使加热器继续保持较大的输出功率。直至电容器放电到其电压与控制电压相等为止。可见积分器调节作用有一种始终将加热器输出功率"拖住"的作用，不使它像单比例调节那样，因偏差电压的变小而立即变小。当被控对象的温度回升到接近设定值时，偏差电压虽然极小，但加热器仍能在一段时间内维持一个较大的功率输出，从而消除静差。

积分作用的强弱通常用积分时间 T_I 表示，T_I 越短，表示积分作用越强，不仅过渡过程时间可以缩短，而且消除静差也快，但此时如被控对象的热惰性大，就会使超调量增大，甚至引起不稳定，反之如 T_I 长，则过渡过程时间长。积分时间是用图Ⅳ－8－11(a)中的可变电阻 R_{D1} 来调节的，R_{D1} 越小，T_I 也越短。

(3) 比例－积分－微分调节

比例、积分、微分调节规律是在体系温度回升到设定值的整个过渡过程时间内，各自分阶段起作用，微分调节在前段，比例－积分调节在中段和后段。其具体电路是在图Ⅳ－8－11(a)的反馈电路之前，加一个积分反馈电路，如图Ⅳ－8－12 所示。控制电压首先加在由 R_1、R_2 构成的分压电路上。由于 $R_1 \gg R_2$，所以 $V_{R1} \gg V_{R2}$。V_R 通过可变电阻 R_3 向电容器 C_1 充电，C_1 上的电压按积分型指数曲线的规律递增到 V_{R1}。加到微分电路两端 C、D 的电压 V_{CD}，由 V_{C1} 和 V_{R2} 叠加构成。因此当偏差电压产生的一瞬间，由放大器输出的控制电压还来不及在电容器 C_1 上建立起电压，V_{CD}接近等于 V_{R2}，所以 V_{CD}在一开始是很低的。从而使 A、B 两端的负反馈电压也很低，致使 PID 调节器在偏差电压输入的一瞬间，有一个较大的控制电压输出，从而迅速升温。随着 V_{C1}不断增大(充电速度由 R_3 调节)，V_{CD}和 V_{AB}均按积分型指数曲线规律升高，控制



图Ⅳ　8－12　比例－积分－微分调节电路原理图

电压及加热电流均按微分型指数曲线规律降低。当 C_1 充电结束时，微分调节规律也随即结束，PID 调节器过渡到比例－积分调节规律的控温过程。微分调节作用通常用微分时间 T_D 来衡量，T_D 越长，微分调节作用越强，升温快。但 T_D 过长也会引起振荡，所以 T_D 要调整适当。

4. 比例带、积分时间和微分时间的设定

有关 P、T_I、T_D 这三个参数的设定是一个较为复杂的问题，须根据具体情况来选定。总的原则是要求过渡时间短、超调量小、不发生振荡。尽管 PID 算法能精确控制被调节对象，但有超调过大，PID 参数较难确定，对扰动恢复慢等缺点。

随着数字技术的发展，目前已有可通过“自整定”协助得到最合适的 PID 控制参数，如北京朝阳自动化仪表厂生产的 XMT－400 系列数字控制仪表。所谓自整定就是人工智能 PID 调节，它是在常规 PID 调节中加入新的微分和积分作用，对设定值与测量值变化造成的偏差分别采用不同的调节方式，又加入一些模糊调节算法的规则。在误差大时，运用模糊算法进行调节，以彻底消除 PID 饱和积分现象。当误差趋小时，采用改进后的 PID 算法进行调节，具有无超调、高控制精度、参数确定简单、对复杂对象也能获得较好的控制效果。

对于自整定的操作步骤，由于产品不同，其方法亦不同，应该参照产品说明书进行正确操作。但其基本方法是，首先将仪表的给定值（如升温速率、升温幅度、恒温时间等）设置在需要控制的数值，然后启动仪表的自整定功能键，此时仪表将根据设定值、炉子的保温性、加热器功率以及环境温度等执行位式调节。经过 2～3 次振荡后，仪表内部微处理器根据位式控制产生的振荡，分析其周期、幅度和波形，计算出最佳的 PID 控制参数，并自动定位在最佳值。一旦通过自整定后，就可对实际被控温对象进行实验了。但须注意，如果给定值变化较大的话，则需要重新进行自整定。

Ⅳ. 低温控制

有些实验需在低于室温的条件下进行，此时须用低温控制装置。如果恒温温度只是比室温稍低，可用带有制冷机的恒温浴槽。如成都仪器厂生产的 HS－4 型精密恒温浴槽。该仪器带有制冷功能，其控温范围为 －15～95℃，当需控温的温度低于 +5℃ 时，应将浴槽中的蒸馏水换成乙二醇与蒸馏水的混合液。

实验室中也可用冰盐混合物的低共熔点特性使被测体系温度恒定。表Ⅳ－8－2 列出了一些化合物和冰的低共熔点。

表Ⅳ－8－2　一些化合物和冰的低共熔点

化合物	化合物的混合比	最低温度	化合物	化合物的混合比	最低温度
	质量分数/%	℃		质量分数/%	℃
KCl	19.5	－10.7	NaCl	22.4	－21.2
KBr	31.2	－11.5	KI	52.2	－23.0
$NaNO_3$	44.8	－15.4	NaBr	40.3	－28.0
NH_4Cl	19.5	16.0	NaI	39.0	－31.5
$(NH_4)_2SO_4$	39.8	－18.3	$CaCl_2$	30.2	－49.8

利用表Ⅳ-8-2中的化合物作为冷冻剂时,可将冷冻剂装入蓄冷桶中,配以超级恒温槽,利用超级恒温槽的循环泵输送测量用的液体。

Ⅴ.参考资料

1 陆道政,季新宝著.自动控制原理及设计.上海:上海科学技术出版社,1978年
2 清华大学工业自动化系编.电动仪表及其晶体管电路.北京:人民教育出版社,1976年
3 北京朝阳自动化仪表厂.XMT-400系列数字控制仪表使用说明书
4 孙尔康,徐维清,邱金恒编.物理化学实验.南京:南京大学出版社,1998年

第五部分 附 录

附录一 化学专业和应用化学专业化学实验教学基本内容(节选)

教育部高等学校理科化学教学指导委员会

化学实验是化学教学中一门独立课程，其目的不仅是传授化学知识，更重要的是培养学生的能力和优良的素质。通过化学实验课学生应受到下列训练：

掌握基本操作，正确使用仪器，取得正确的实验数据；正确记录、处理数据和表达实验结果的能力；认真观察现象进而分析判断，逻辑推理，作出结论的能力；正确设计实验(选择实验方法、实验条件、仪器和试剂等)解决实际问题的能力；通过查阅手册、工具书及其他信息源获得信息的能力。而培养学生实事求是的科学态度、勤俭节约的优良作风、相互协作的团队精神、勇于开拓的创新意识，应该始终贯穿整个实验教学。

1．操作及技术

高压钢瓶的识别和使用

压力的控制与测量(包括真空的获得和检漏)

压力计的使用(包括真空计)

温度的控制与测量

热电偶温度计的选择和使用

流体的加料、稳压和稳流

流量的测量与流量计校正

常用电极的制备

2．化合物的合成(略)

3．基本物理量及有关参数的测定

(1) 基本物理量：浓度 pH 摩尔气体常数 阿伏加德罗常数 熔点 沸点 蒸气压 密度 黏度 折射率 比旋光度 溶解度

(2) 热力学性质：温度 热效应 活度系数 平衡常数

(3) 电学性质：电导 电动势 离子迁移数 ζ 电位

(4) 表面与胶体：表面张力 固体比表面积 胶体电泳速度

(5) 结构：磁化率 偶极矩 摩尔折射度

(6) 动力学性质：反应级数 反应速率常数 活化能

(7) 化工参数：(略)

4．化学实验仪器与设备(略)

附录二　基础物理化学实验主要仪器设备一览表（按每届学生100人计）

仪器设备	数量	仪器设备	数量
气相色谱仪	4台	数字电压表	4个
差热分析仪	4台	电流表	4个
氧弹卡计	4套	标准电池	4个
722型分光光度计	4台	检流计	4台
X衍射仪	1台	可变电阻	4个
古埃磁天平	4台	数字万用电表	4个
数字式小电容测定仪	4台	高频火花真空测定仪	2只
数字式电位差计	4台	压片机	1台
电子分析天平	4台	沸点仪	4套
数字阿贝折光仪	6台	保温夹套样品池	8只
数字式电导仪	8台	数字式 pH 计	4台
小型空气压缩泵	2台	数字式气压计	2台
马弗炉	1台	红外光谱仪及附属设备	2套
恒温箱	4台	核磁共振仪及附属设备	2套
红外干燥箱	4台	顺磁共振仪及附属设备	2套
调压变压器	10个	机械真空泵(10 $L \cdot min^{-1}$)	4台
管式电炉	4个	机械真空泵(30 $L \cdot min^{-1}$)	4台
电泳(电渗)仪	4套	超级恒温槽	8台
温度自动控制器	8台	数字式温度计	8台
恒温槽	10套	精密温度控制器	4台
低温容器(液氮瓶)	2个	磁力搅拌器	8台
杜瓦瓶	4个	精密温差测量仪(贝克曼温度计)	4套
湿式流量计	4台	玻璃温度计	4支
转子流量计	8个	热电偶温度计	12支
乌贝路德黏度计	4支	气体温度计	1支
电分析仪	4套	氧气钢瓶	2个
电吹风	8把	氢气钢瓶	2个
电容池	4个	氮气钢瓶	4个
停表	8个	减压表	8个
BET 测试系统	4套	流动法实验装置	4套
液体饱和蒸汽压测定装置	4套	表面张力测定仪	4套
微型计算机	4套	旋光仪	4套

附录三 物理化学常用参考资料简介

物理化学实验涉及到很多的理论、技术、仪器、操作和数据等。各个方面都有一系列的专门论著，还有很多期刊、产品说明书等较新的资料。除前面各章节所引参考资料外，这里再介绍一些常用的英文和中文的书刊、手册以供参考。

Ⅰ. 教科书

一、物理化学及物质结构

1. 傅献彩，沈文霞，姚天扬编．物理化学．第四版．北京：高等教育出版社，1990
2. 邓景法，范康年．物理化学．北京：高等教育出版社，1993
3. 韩德刚等编．物理化学．北京：高等教育出版社，2001
4. 徐光宪，王祥云．物质结构．第二版．北京：高等教育出版社，1987
5. 江元生．结构化学．北京：高等教育出版社 1997

二、物理化学实验

1. 复旦大学等编．物理化学实验．第二版．北京：高等教育出版社，1993
2. 北京大学化学学院物理化学实验教学组．物理化学实验．第四版．北京：北京大学出版社，2002
3. 孙尔康，徐维清，邱金恒．物理化学实验．北京：南京大学出版社，1998
4. 陈龙武，邓希贤，朱长缨，吴子生，臧威成，金虬．物理化学实验基本技术．上海：华东师范大学出版社，1986
5. Shoemaker D P，Garland C W，Nibler J W 著．物理化学实验．俞鼎琼，廖代伟译．北京：化学工业出版社，1990.（McGraw－Hill．第五版．1989 年）
6. Daniels F，Alberty R A，Williams J W，Cornwell C D，Bender P，Harriman J E．Experimental Physical Chemistry．7th ed．New York：McGraw－Hill Inc，1970
7. Matthews G P．Experimental Physical Chemistry，Oxford：Clarendon Press，1985
8. Salzberg H W，Morrow J I，Cohen S R，Green M E．Physical Chemistry Laboratory：Principles and Experiments．New York：Macmillan，1978

Ⅱ. 字典与辞典

1. 王津生，王知津编．英汉科技文献缩略语词典．北京：科学技术文献出版社，1986
2. 中国大百科全书化学卷．北京：中国大百科全书出版社，1989 年
3. Parker S P 主编．McGraw－Hill Dictionary of Chemical Terms（McGraw－Hill 化学术语词典），1984
4. The Condensed Chemical Dictionary（简明化学词典）．第十版．1981 年．（所收条目除化工产品的名称、商品名、性质、规格、应用外，还包括基础理论、定律、人名等）
5. 汉译海氏有机化合物辞典．译自 Heibron I M 的 Dictionary of Organic Compounds，1953 年

第3版。中译文仍按英文俗名的字母顺序排列。原文于1982年出第5版，由J. Buckingham主编，新版包括正文5卷及索引2卷，以后每年续出补编1卷。第5版增加了化合物的光谱数据，毒害和危险性资料，但有些物理常数仍需查阅前版。1996年已出第六版第11卷电子版补编。

Ⅲ. 实验丛书

一、合成与制备

1. Organic Syntheses和Inorganic Syntheses，由Wiley公司出版，自1921年和1939年开始，每年各出一卷，主编每年更换，合成方法都经过验证，还有一些评注较为可靠。

2. 无机化学制备手册(上册)，何泽人译自Brauer G著的1962年德文版。1981年原书出三卷本第三版。

二、Weissberger A等人于二十世纪五十年代开始编辑出版多卷本Technique of Organic Chemistry和Technique of Inorganic Chemistry。随后，从二十世纪七十年代初开始又陆续出版Technique of Chemistry。它总结了当时最新的实验技术，与前两套丛书既有联系又有发展，内容包括化学实验技术的各个领域，并延聘专家担任各分卷主编，成为目前公认最全面的一套实验丛书。每卷又分几个部分若干分册，例如：卷Ⅰ，化学中的物理方法，正文分五部分，共11分册：(1)科学仪器的组件，自动记录和自动控制，化学研究中的计算机；(2)电化学方法；(3)光学、光谱和放射性方法；(4)质量、传输和电磁性质的测定；(5)热力学和表面性质的测定；后来又出第六部分，为补编及累积索引。其他各卷主题如下：卷Ⅱ，有机溶剂；卷Ⅲ，光至变色现象；卷Ⅳ，用物理和化学方法测定有机结构；卷Ⅴ，有机合成技术；卷Ⅵ，化学反应速率和机理的研究；卷Ⅶ，膜分离技术；卷Ⅷ，溶液和溶解度；卷Ⅸ，非常条件下的化学实验法；卷Ⅹ，生化系统在有机化学中的应用；卷Ⅺ，近代液相分析；卷Ⅻ，分离与纯化；卷ⅩⅢ，实验室工程和操作；卷ⅩⅣ，薄层分析；卷ⅩⅤ，顺磁共振理论及其应用；卷ⅩⅥ，离心分离；卷ⅩⅦ，激光在化学中的应用；卷ⅩⅧ，微波分子光谱等。第23卷于1995年出版。1986年由原书副主编Rossiter B W和Hamilton J F编辑的Physical Methods of Chemistry，可认为是对丛书第一卷的修订和扩展。至1993年已出版了第十卷。

Ⅳ. 数据资料

一、一般手册及丛书

1. CRC Handbook of Chemistry and Physics(化学与物理学手册)。该书由美国化学橡胶公司(CRC)出版，每年修订一次。本实验书附录五所附数据，有不少数据摘自该手册1995—1966年的第76版(Weast R C主编)。该手册内容丰富，使用方便，索引较详细，数据都附有文献出处。作为手册，它不仅广泛收集了常用各种重要数据，而且提供了从事化学研究和实验室工作所需要的大量知识。

2. 印永嘉主编. 物理化学简明手册. 北京：高等教育出版社，1988年。这本手册汇编了物理化学各主要分支学科中最基本的各种物理量数据。内容包括：气体和液体的性质，热效应和化学平衡，溶液和相平衡，电化学，化学动力学，物质的界面性质，原子和分子的性质，分子光谱，晶体学九个部分。数据绝大部分采用国际单位。该手册既丰富且简明，对化学系学生颇为实用。

3. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology(物理、

化学与工艺学国际标准数据表)，简称ICT，1926—1933年出版，共七卷，另附一卷比较完善的总索引。ICT的内容涉及面广，有关化合物、某些工业产品和天然产物性质的数据比较齐全。尽管出版的年代较早，但从中仍能找到其他手册不易查得的数据，其使用方法可参阅该手册的第一卷第96页和第三卷第8页。

4. Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry(蓝氏化学手册). 15th ed. New York: McGraw - Hill Book Company Inc, 1998

5. 德国Landolt - Börnstein的物理、化学、天文、地球物理及工艺技术的数据和函数，数据新颖、准确、完备。1961年开始出版"新辑"，原计划出36卷，迄今为止实际上已达五十余卷，有的卷号又分若干册。新辑的最大特点是所有标题全部为德英文对照，还有部分出英文版。新辑的英文书名为LB New Series: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology(LB新辑，科学技术中的数据和函数)。

6. Elsevier Science Publishing Company Inc. 编有一套Physical Sciences Data(物理科学数据)，现已出版45卷，内容包括(1)混合及超额热力学性质；(2)实验数据的统计处理；(3)ASOG方法处理气-液平衡；(4)原子能级；(5)原子数据手册；(6)无机双组分体系的溶解度；(7)液-液平衡和萃取；(8)外场中的原子；(9)导体的组合性质；(10)相图；(11)混合及超额热力学性质(补编1)；(12)量子化学文献数据基础；(13)定积分和不定积分表；(14)纯组分和混合物的相变热；(15)玻璃数据手册；(16)分子计算的高斯集合；(17)纯物质的蒸气压；(18)气体和固体的溶解度；(19)非常态原子，1939—1982年文献目录；(20)电感耦合等离子-原子发射光谱；(21)物质的辐射性质；(22)无机物水溶液的密度；(23)液-液平衡和萃取(补编1)；(24)高斯基组手册；(25)纯组分的热力学数据等等。

7. Journal of Physical and Chemical Reference Data，物理和化学参考资料杂志由美国国家标准局委托美国化学会和物理协会负责出版，该杂志创刊于1972年，每季一期，但还不定期以书籍的形式出版增刊。增刊内容可包括某一方面的专著及数据汇编等，例如，The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties(国家标准局化学热力学性质数据表)，就是以该杂志第11卷第2号增刊的形式出版的。该书的副标题为无机及C_1和C_2有机物的SI单位数据选辑。

这类以发表数据及其测定方法为主要内容的杂志不多，但从中可以了解一些较新的物理化学数据。例如：Journal of Chemical and Engineering Data(化工数据杂志)中的New Data Compilation(新数据汇编)，即介绍各种新出版的资料。

8. Weast R C. CRC Handbook of Data on Organic Compounds(有机化合物数据手册). 1985(详细列举有机化合物的物理性质和各种谱图索引)

二、专业手册

1. 热力学和热化学

(1) Hultgren R. Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements(元素热力学性质数据选编). 1973

(2) Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties(化学热力学性质数据选编)，由美国国家标准局于1965年至1981年作为Technical Notes的第270—1至270—8号出版。

(3) Stull D R. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds(有机化合物的化学热力学). 1970

(4) Hultgren R. Selected Values for the Thermodynamic Properties of Metals and Alloys (金属和合金热力学性质和数据选编).1963

(5) Christensen J J. Handbook of Metal Ligand Heats and Related Thermodynamic Quantities (金属配合体热效应及相关的热力学量值手册).3th edn. 1983

(6) 叶大伦,胡建华编．实用无机物热力学数据手册．第二版．北京:冶金工业出版社,2002

2. 平衡常数

(1) Kortüm. Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution(水溶液中有机酸的离解常数).1961

(2) Perrin D D. Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution(水溶液中有机碱的离解常数).1965

(3) Albert A. Ionization Constants of Acids and Bases: A Laboratory Manual(酸碱电离常数,实验室手册).1962

(4) Sillén L G 和 Martell A E 编纂. Stability Constants of Metal－ion Complexes(金属离子络合物的稳定性常数),该书按无机配位体和有机配位体分成两部分,1964 年出第 2 版,1971 年出补编。

(5) Martell A E 和 Smith R M 编. Critical Stability Constants(标准稳定常数),四卷本,1974 年至 1976 年出版。1982 年的第五卷即为第一补编。1989 年的第六卷为第二补编。

(6) Perrin D S 编. Stability Constants of Metal－ion Complexes(金属离子络合物的稳定性常数),1979 年作为 IUPAC 的第 22 号特辑出版。

3. 溶液与溶解度

(1) Timermans J 编 .Physico－Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions (浓溶液中双组分体系的物理化学常数). 四卷本 .1959—1960

(2) Stephen H 和 Silcock 等编辑. Solubilities of Inorganic and Organic Compounds(无机和有机化合物的溶解度),原为苏联科学院情报研究所编,后翻译修订出英文版,至 1979 年出齐,全书共分三卷 7 册,内容包括元素、无机化合物、金属有机、二组分、三组分和多组分体系。

(3) Kertes A S 主编. Solubility Data Series(溶解度常数丛书),是 IUPAC 数据系列出版计划中的一套丛书,内容包括各种气、液、固体在各种液体中的溶解度,篇幅巨大,数据可靠,目前还在继续出版。

4. 蒸气压与气液平衡

(1) Jordan T E. Vapour Pressure of Organic Compounds (有机化合物的蒸气压).1954

(2) Horsley L H. Azeotropic Data－Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ (恒沸数据),该书作为美国化学会化学进展丛书第 6、35、116 号,分别于 1952 年、1962 年和 1973 年出版。

(3) Gmehling J. Vapour－Liquid Equilibrium Data Collections (气－液平衡数据汇编),这是德国化学仪器公司出版社(Dechema)用英文出版的 Chemistry Data Series (化学数据丛书)的第一卷,该卷有 8 个分册。

5. 二组分合金

(1) Hansen M. Constitution of Binary Alloys (二组分合金组成).2th.1958 年(1965 年补编)

(2) Mascalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams (二组分合金相图). 1987。这两本书汇集了大部分常见二组分合金体系的相图。

6. 电化学

(1) Charlot G. Selected Constants: Oxidation – Reduction Potentials of Inorganic Substances in Aqueous Solution (水溶液中无机物的氧化还原电势常数选编). 1971

(2) Dobes D. Electrochemical Data (电化学数据). 1975

7. 化学动力学

(1) 美国标准局编 .Tables of Chemical Kinetics, Homogeneous Reactions(化学动力学数据表,均相反应). 1951 年(1956 年,1960 年和 1961 年相继出版三卷补编)

(2) 罗孝良等 . 化学反应速度常数手册 . 1985 年。资料主要来源为美国标准局认可的 Tables of Recommended Rate Constants for Chemical Reactions Occuring in Combustion(燃烧化学反应速率常数推荐数据表)和 Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution (水溶液中无机自由基反应速率常数)。全书共分三册,第一分册为气相化学反应;第二分册为水溶液中的化学反应;第三分册为非水溶液中的化学反应。

8. 气相色谱

(1) 中国科学院化学研究所色谱组编 . 气相色谱手册. 北京:科学出版社,1977

(2) Lewis J S. Compilations of Gas Chromatographic Data(气相色谱数据汇编). 1971 年出第二版补编 I 。

(3) 成都科学技术大学分析化学教研室编 . 分析化学手册(第四分册的上册为气相色谱分析). 北京:化学工业出版社,1984

(4) 吉林化学工业公司研究院编 . 气相色谱实用手册. 北京:化学工业出版社,1980

(5) 傅若农主编 . 色谱技术丛书(共 13 册). 北京:化学工业出版社,2000 年

9. 物质结构

(1) Donnay J and G. Crystal Data(晶体数据),由美国国家标准局于 1972 年开始出第三版,其中第Ⅲ、Ⅳ两卷于 1979 年出版,第Ⅴ、Ⅵ两卷于 1983 年出版。

(2) X 射线粉末衍射数据卡片,简称 P D F(Powder Diffraction File)卡,由美、英、法、加等国有关学会联合组成的粉末衍射标准联合会(Joint Committee on Powder Standards)编辑出版,其前身为美国材料实验协会出版的 A S T M 卡片。

(3) Lonsdale K. International Tables for X – ray Crystallography(国际 X 射线结晶学表解),分为对称群、数学表、物理和化学表三卷,1973 年出版的卷Ⅳ为修订和增补表。

(4) McClellan A L. Tables of Experimental Dipole Moments(实验偶极矩表). 1963

(5) 小川雅弥等主编,翟羽伸译 . 仪器分析导论(第一册). 1988 年出版。该书精选有关红外光谱、核磁共振等方面的数据资料,以基础图为中心,有助于解析实验得到的谱图。

(6) Sadtler Standard Spectra Collections 是由美国 Sadtler Research Laboratories, Inc. 编纂出版的标准光谱图集,内容包括红外光谱、紫外光谱、核磁共振波谱、拉曼光谱等,该标准谱图集体积庞大,但采用活页本形式装订,时有补充或更新,备有多种索引,查阅十分方便。

(7) 朱良漪主编 . 分析仪器手册 . 北京:化学工业出版社,1997 年。该手册所涉及的仪器包括紫外、可见、红外、拉曼、X 射线等光学分析仪;各种电化学分析仪;色谱与电泳等分离分析仪;

核磁与顺磁共振波谱仪；质谱仪及有关联用分析仪；热分析仪；核分析仪；表面和微区分析仪等。手册中不但介绍了仪器的原理，还涉及到应用实例。

附录四　国际单位制(SI)

国际单位制是1960年第11届国际计量大会所通过的国际间统一的单位制，其符号SI为法文 Le Sytème International d'Unités 的缩写。SI已逐渐为各国所采用。根据1984年2月27日中华人民共和国国务院发布的《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》，我国应在1990年底以前要完成国家法定计量单位的过渡

国际单位制用数值和单位两个部分来表示某个量，其关系式为：

数值×单位＝量　或　量/单位＝数值

国际单位制由7个基本单位、2个辅助单位、19个具有专门名称和符号的导出单位以及16个用来构成十进倍数和分数单位的词头组成。由此可以导出其他单位。下面列表分别介绍并略加说明。更详细的规定及用法可参阅文后所列的参考资料。

表Ⅴ-4-1　SI基本单位及其定义

量的名称	单位名称	单位符号	定　　义
长度	米	m	米为在时间间隔1/299 792 458 s期间光在真空中所通过的路径长度
质量	千克*	kg	等于保存在巴黎国际权度衡局的铂铱合金圆柱体的千克原器的质量
时间	秒	s	秒是铯-133原子基态的两个超精细能级之间跃迁所对应的辐射的9 192 631 770个周期的持续时间
电流	安[培]**	A	在真空中，截面积可忽略的两根相距1 m的无限长平行圆直导线内通以等量恒定电流时，若导线间相互作用力在每米长度上为 2×10^{-7} N，则每根导线中的电流为1 A
热力学温度	开[尔文]**	K	热力学温度单位，开尔文是水三相点热力学温度的1/273.16
发光强度	坎[德拉]**	cd	坎德拉是一光源在给定方向上的发光强度，该光源发出频率为 540×10^{12} Hz的单色辐射，且在该方向上的辐射强度为1/683 $W\cdot sr^{-1}$
物质的量	摩[尔]**	mol	摩尔是一系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元数与0.012 kg碳-12的原子数目相等。在使用摩尔时，基本单元应予以指明，可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合体

* 质量是SI中惟一没有自然基准的物理量；也只有质量的基本单位带有十进倍数单位。

** 去掉方括号是中文名称的全称；去掉方括号及括号中的字，即成为简称。以下诸表用法相同。

表Ⅴ－4－2　具有专门名称和符号的SI导出单位

量的名称	单位名称	单位符号	表示式	
			用SI单位	用SI基本单位
频率	赫[兹]	Hz	—	s^{-1}
力，重力	牛[顿]	N	—	$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
压力，应力	帕[斯卡]	Pa	$N \cdot m^{-2}$	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
能[量]，功，热量	焦[耳]	J	$N \cdot m$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
功率，辐射通量	瓦[特]	W	$J \cdot s^{-1}$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
电荷[量]	库[仑]	C	—	$s \cdot A$
电压，电动势，电位(电势)	伏[特]	V	$W \cdot A^{-1}$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
电容	法[拉]	F	$C \cdot V^{-1}$	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
电阻	欧[姆]	Ω	$V \cdot A^{-1}$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$
电导	西[门子]	S	$A \cdot V^{-1}$	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
磁通量	韦[伯]	Wb	$V \cdot s$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
磁通量密度，磁感应强度	特[斯拉]	T	$Wb \cdot m^{-2}$	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
电感	亨[利]	H	$Wb \cdot A^{-1}$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
光通量	流[明]	lm	—	$cd \cdot sr$
[光]照度	勒[克斯]	lx	$lm \cdot m^{-2}$	$m^{-2} \cdot cd \cdot sr$
放射性活动*	贝可[勒尔]	Bq	—	s^{-1}
吸收剂量*	戈[瑞]	Gy	$J \cdot kg^{-1}$	$m^2 \cdot s^{-2}$
摄氏温度	摄氏度	℃	—	K
剂量当量*	希[沃特]	Sv	$J \cdot kg^{-1}$	$m^2 \cdot s^{-2}$

* 由于人类健康防护上的需要而确定的。

表Ⅴ－4－3　SI辅助单位及其定义

物理量	单位名称	单位符号	定义
平面角	弧度*	rad	弧度是圆内两条半径之间的平面角，这两条半径在圆周上所截取的弧长与半径相等
立体角	球面度*	sr	球面度是一个立体角，其顶点位于球心，而它在球面上所截取的面积等于以球半径为边长的正方形面积

* 无量纲；GB 3102.1—GB 3102.10将其作为导出量。

表Ⅴ－4－4　构成倍数或分数的SI词头

倍数词头	词头名称		词头符号	分数词头	词头名称		词头符号
	法文	中文			法文	中文	
10^{18}	exa	艾[可萨]	E	10^{-1}	déci	分	d
10^{15}	peta	拍[它]	P	10^{-2}	centi	厘	c
10^{12}	téra	太[拉]	T	10^{-3}	milli	毫	m
10^{9}	giga	吉[咖]	G	10^{-6}	micro	微	μ
10^{6}	méga	兆	M	10^{-9}	nano	纳[诺]	n
10^{3}	kilo	千	k	10^{-12}	pico	皮[可]	p
10^{2}	hecto	百	h	10^{-15}	femto	飞[母托]	f
10^{1}	déca	十	da	10^{-18}	atto	阿[托]	a

由SI基本单位和辅助单位可以导出许多其他单位。SI导出单位采用一贯性原则构成。也就是说，用来确定导出单位的定义方程式中的比例系数应为1，再由基本单位和辅助单位相乘或相除即可求得导出单位。有些导出单位还可用专门名称来表示。

有一些单位，其应用极为广泛，使用也很方便，在一定的领域里几乎已不可缺少。为此，特允许其与SI并存使用。表Ⅴ－4－5为可与国际单位制并用的非SI单位。

表Ⅴ－4－5　可与SI并用的单位

量的名称	单位名称	单位符号	与SI的换算关系
时间	分	min	1 min = 60 s
	[小]时	h	1 h = 60 min = 3600 s
	天(日)	d	1 d = 24 h = 86400 s
平面角	[角]秒	(″)	1″ = (π/648000) rad
	[角]分	(′)	1′ = 60″ = (π/10800) rad
	度	(°)	1° = 60′ = (π/180) rad
质量	吨	t	1 t = 10^3 kg
	原子质量单位	u	1 u ≈ 1.6605655 × 10^{-27} kg*,**
体积，容积	升	L,(l)	1 L = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3
能	电子伏特	eV	1 eV ≈ 1.6021892 × 10^{-19} J*
表观功率(视在功率)	伏安	VA	1 VA = 1 W

* 数值需由实验得出。

** 原子质量单位等于一个碳－12核原子质量的1/12。

表Ⅴ-4-6　一些已不使用和暂时还可与SI并用的单位

量的名称	单位名称	单位符号	与SI的换算关系
长度	埃	Å	1 Å = 0.1 nm = 10^{-10} m
	巴*	bar	1 bar = 0.1 MPa = 10^5 Pa
压力	标准大气	atm	1 atm = 101325 Pa
	托	Torr	1 Torr = (101325/760) Pa
	毫米汞柱	mmHg	1 mmHg = 133.3224 Pa
压力	千克力每平方厘米（工程大气压）	$kgf \cdot cm^{-2}$	1 $kgf \cdot cm^{-2}$ = 9.80665×10^4 Pa
	毫米水柱	mmH_2O	1 mmH_2O = 9.806375 Pa
[动力]黏度	泊	P	1 P = 1 $dyn \cdot s \cdot cm^{-2}$ = 0.1 $Pa \cdot s$
运动黏度	斯[托克斯]	St	1 St = 1 $cm^2 \cdot s^{-1}$ = $10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$
能，功	瓦[特]小时	$W \cdot h$	1 $W \cdot h$ = 3600 J
热量	卡	cal**	1 cal = 4.1868 J
	热化学卡	cal_{th}	1 cal_{th} = 4.1840 J
磁场强度	奥斯特	Oe	1 Oe = $(1000/4\pi) A \cdot m^{-1}$
磁感应强度，磁通[量]密度	高斯	Gs，G	1 Gs = 10^{-4} T
磁通[量]	麦克斯韦	Mx	1 Mx = 10^{-8} Wb
[放射性]活度	居里	Ci	1 Ci = 3.7×10^{10} Bq
照射量	伦琴	R	1 R = 2.58×10^{-4} $C \cdot kg^{-1}$
吸收剂量	拉德	rad***	1 rad = $\times 10^{-2}$ Gy
剂量当量	雷姆	rem	1 rem = $\times 10^{-2}$ Sv

* 在ISO1000和GB 3100—82中是作为并用单位处理。

** 指国际蒸气表卡，国际符号是cal_{IT}，但各国常用cal作符号。

*** 当这个符号与平面角单位弧度的符号rad混淆时，可以用rd作为替换符号。

参考资料

1　国家标准局．中华人民共和国国家标准GB 3100—86．国际单位制及其应用；GB 3102—86，物理化学和分子物理学的量和单位。

2　刘天和．化学通报．1983(9)：56，1983(10)：54，1983(11)：45

3　Glashan M L. Physicochemical Quantities and Units. 2nd edn. London：Royal Institute of Chemistry，1971

附录五　物理化学实验常用数据表

Ⅴ-5-1	一些物理化学常数
Ⅴ-5-2	压力单位换算表
Ⅴ-5-3	大气压力计读数的温度校正值
Ⅴ-5-4	能量单位换算表
Ⅴ-5-5	换算到纬度 45°的大气压校正值
Ⅴ-5-6	测量点海拔高度换算到海平面的大气压校正值
Ⅴ-5-7	1990 年国际温标定义固定点
Ⅴ-5-8(a)	国际实用温标定义的一级温度固定点
Ⅴ-5-8(b)	国际实用温标规定的第二类参考点
Ⅴ-5-9	不同温度下水的饱和蒸气压
Ⅴ-5-10	不同温度下汞的蒸气压
Ⅴ-5-11	77~84 K 温度下氧及氮的饱和蒸气压
Ⅴ-5-12	一些物质的饱和蒸气压与温度的关系
Ⅴ-5-13(a)	不同温度下水的密度
Ⅴ-5-13(b)	不含空气的纯水密度
Ⅴ-5-14	不同温度下汞的密度和比体积
Ⅴ-5-15	一些有机化合物的密度与温度的关系
Ⅴ-5-16	某些溶剂的凝固点降低常数
Ⅴ-5-17	某些气体和蒸气在 0 ℃时的热导系数
Ⅴ-5-18	铂铑-铂热电偶(分度号 LB-3)热电势与温度换算表
Ⅴ-5-19	镍铬-镍硅热电偶(分度号 EU-2)热电势与温度换算表
Ⅴ-5-20	镍铬-考铜热电偶(分度号 EA-2)热电势与温度换算表
Ⅴ-5-21	WZB 型铂热电阻分度特性表
Ⅴ-5-22	标准电极电势及其温度系数
Ⅴ-5-23	常用参比电极电势及温度系数
Ⅴ-5-24	不同温度下饱和甘汞电极(SCE)的电极电势
Ⅴ-5-25	甘汞电极的电极电势与温度的关系
Ⅴ-5-26	饱和标准电池在 0~40 ℃内的温度校正值
Ⅴ-5-27	KCl 溶液的电导率
Ⅴ-5-28	一些电解质水溶液的摩尔电导率
Ⅴ-5-29	水溶液中离子的极限摩尔电导率
Ⅴ-5-30	一些强电解质的活度系数(25 ℃)
Ⅴ-5-31	IUPAC 推荐的五种标准缓冲溶液的 pH 值
Ⅴ-5-32	不同温度下水的表面张力

参考资料

1 印永嘉主编.物理化学简明手册.北京:高等教育出版社,1988

2 Weast R C.CRC Handbook of Chemistry and Physics,Florida: CRC Press, Boca Raton,1985～1986.

表Ⅴ－5－1　一些物理化学常数

常　数	符　号	数　值*	单　位
真空中的光速	c_0	$2.997\,924\,58(12)\times10^{8}$	$m\cdot s^{-1}$
真空磁导率	$\mu_0=4\pi\times10^{-7}$	$12.566\,371\times10^{-7}$	$H\cdot m^{-1}$
真空电容率	$\varepsilon_0=(\mu_0c^2)^{-1}$	$8.854\,187\,82(7)\times10^{-12}$	$F\cdot m^{-1}$
基本电荷	e	$1.602\,177\,33(49)\times10^{-19}$	C
精细结构常数	$\alpha=\mu_0ce^2/2h$	$7.297\,353\,08(33)\times10^{-3}$	
普朗克常数	h	$6.626\,075\,5(40)\times10^{-34}$	$J\cdot s$
阿伏加德罗常数	L	$6.022\,136\,7(36)\times10^{23}$	mol^{-1}
电子的静止质量	m_e	$9.109\,389\,7(54)\times10^{-31}$	kg
质子的静止质量	m_p	$1.672\,623\,1(10)\times10^{-27}$	kg
中子的静止质量	m_n	$1.674\,928\,6(10)\times10^{-27}$	kg
法拉第常数	F	$9.648\,530\,9(29)\times10^{4}$	$C\cdot mol^{-1}$
里德堡常数	R_∞	$1.097\,373\,153\,4(13)\times10^{7}$	m^{-1}
玻尔半径	$\alpha_0=\alpha/4\pi R_\infty$	$5.291\,772\,49(24)\times10^{-11}$	m
玻尔磁子	$\mu_B=e\hbar/2m_e$	$9.274\,015\,4(31)\times10^{-24}$	$J\cdot T^{-1}$
核磁子	$\mu_N=eh/2m_pc$	$5.050\,786\,6(17)\times10^{-27}$	$J\cdot T^{-1}$
摩尔气体常数	R	$8.314\,510(70)$	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
玻耳兹曼常数	$k=R/L$	$1.380\,658(12)\times10^{-23}$	$J\cdot K^{-1}$

* 括号中数字是标准偏差。

数据参见:国际纯粹化学与应用化学联合会物理化学符号、术语和单位委员会编 物理化学中的量、单位和符号.漆德瑶等译.北京:科学技术文献出版社,1991

表Ⅴ-5-2 压力单位换算表

压力单位	Pa	$kg\cdot cm^{-2}$	$dyn\cdot cm^{-2}$	$lbf\cdot in^{-2}$	atm	bar	mmHg*
1 Pa	1	1.019716×10^{-5}	10	1.450342×10^{-4}	9.86923×10^{-6}	1×10^{-5}	7.5006×10^{-3}
1 $kg\cdot cm^{-2}$	9.80665×10^{4}	1	9.80665×10^{5}	14.223343	0.967841	0.980665	735.559
1 $dyn\cdot cm^{-2}$	0.1	1.019716×10^{-6}	1	1.450377×10^{-5}	9.86923×10^{-7}	1×10^{-6}	7.50062×10^{-4}
1 $lbf\cdot in^{-2}$	6.89476×10^{3}	7.0306958×10^{-2}	6.89476×10^{4}	1	6.80460×10^{-2}	6.89476×10^{-2}	51.7149
1 atm	1.01325×10^{5}	1.03323	1.01325×10^{6}	14.6960	1	1.01325	760.0
1 bar	1×10^{5}	1.019716	1×10^{6}	14.5038	6.986923	1	750.062
1 mmHg	133.3224	1.35951×10^{-3}	1333.224	1.93368×10^{-2}	1.3157895×10^{-3}	1.33322×10^{-3}	1

* $\rho_{Hg}=13.5931\ g\cdot cm^{-3}$，$g=9.80665\ m\cdot s^{-2}$。0°C：1 mmHg = 1 Torr≡1/760 atm。

资料参见：[1]668。

表Ⅴ-5-3 大气压力计读数的温度校正值* **

t/°C	压力观测值 p_t/mmHg					压力观测值 p_t/kPa				
	740	750	760	770	780	96	98	100	101.325	103
1	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.016	0.016	0.016	0.017	0.017
2	0.24	0.24	0.25	0.25	0.25	0.031	0.032	0.033	0.033	0.034
3	0.36	0.37	0.37	0.38	0.38	0.047	0.048	0.049	0.050	0.050
4	0.48	0.49	0.50	0.50	0.51	0.063	0.064	0.065	0.066	0.067
5	0.60	0.61	0.62	0.63	0.64	0.078	0.080	0.082	0.083	0.084
6	0.72	0.73	0.74	0.75	0.76	0.094	0.096	0.098	0.099	0.101
7	0.85	0.86	0.87	0.88	0.89	0.110	0.112	0.114	0.116	0.118
8	0.97	0.98	0.99	1.00	1.02	0.125	0.128	0.131	0.132	0.134
9	1.09	1.10	1.12	1.13	1.15	0.141	0.144	0.147	0.149	0.151
10	1.21	1.22	1.24	1.26	1.27	0.157	0.160	0.163	0.165	0.168
11	1.33	1.35	1.36	1.38	1.40	0.172	0.176	0.179	0.182	0.185
12	1.45	1.47	1.49	1.51	1.53	0.188	0.192	0.196	0.198	0.202
13	1.57	1.59	1.61	1.63	1.65	0.203	0.208	0.212	0.215	0.218
14	1.69	1.71	1.73	1.76	1.78	0.219	0.224	0.228	0.231	0.235
15	1.81	1.83	1.86	1.88	1.91	0.235	0.240	0.244	0.248	0.252
16	1.93	1.96	1.98	2.01	2.03	0.250	0.255	0.261	0.264	0.268
17	2.05	2.08	2.10	2.13	2.16	0.266	0.271	0.277	0.281	0.285
18	2.17	2.20	2.23	2.26	2.29	0.281	0.287	0.293	0.297	0.302
19	2.29	2.32	2.35	2.38	2.41	0.297	0.303	0.309	0.313	0.319
20	2.41	2.44	2.47	2.51	2.54	0.313	0.319	0.326	0.330	0.335
21	2.53	2.56	2.60	2.63	2.67	0.328	0.335	0.342	0.346	0.352
22	2.65	2.69	2.72	2.76	2.79	0.344	0.351	0.358	0.363	0.369

$t/°C$	压力观测值 p_t/mmHg					压力观测值 p_t/kPa				
	740	750	760	770	780	96	98	100	101.325	103
23	2.77	2.81	2.84	2.88	2.92	0.359	0.367	0.374	0.379	0.385
24	2.89	2.93	2.97	3.01	3.05	0.375	0.383	0.390	0.396	0.402
25	3.01	3.05	3.09	3.13	3.17	0.390	0.399	0.407	0.412	0.419
26	3.13	3.17	3.21	3.26	3.30	0.406	0.414	0.423	0.428	0.436
27	3.25	3.29	3.34	3.38	3.42	0.421	0.430	0.439	0.445	0.452
28	3.37	3.41	3.46	3.51	3.55	0.437	0.446	0.455	0.461	0.469
29	3.49	3.54	3.58	3.63	3.68	0.453	0.462	0.471	0.478	0.486
30	3.61	3.66	3.71	3.75	3.80	0.468	0.478	0.488	0.494	0.502
31	3.73	3.78	3.83	3.88	3.93	0.484	0.494	0.504	0.510	0.519
32	3.85	3.90	3.95	4.00	4.06	0.499	0.510	0.520	0.527	0.526
33	3.97	4.02	4.07	4.13	4.18	0.515	0.525	0.536	0.543	0.552
34	4.09	4.14	4.20	4.25	4.31	0.530	0.541	0.552	0.560	0.569
35	4.21	4.26	4.32	4.38	4.43	0.546	0.557	0.568	0.576	0.585
36	4.33	4.38	4.44	4.50	4.56	0.561	0.573	0.585	0.592	0.602
37	4.44	4.51	4.57	4.63	4.69	0.577	0.589	0.601	0.609	0.619
38	4.56	4.63	4.69	4.75	4.81	0.592	0.604	0.617	0.625	0.635

* 以观测值减去校正值即为0°C时的压力。校正值与观测值所用单位相同。

** 校正值计算公式见仪器一。

表Ⅴ-5-4 能量单位换算表

能量单位	cm^{-1}	J	cal	eV
1 cm^{-1}	1	1.98648×10^{-23}	4.74778×10^{-24}	1.239852×10^{-4}
1 J	5.03404×10^{22}	1	0.239006	6.241461×10^{18}
1 cal	2.10624×10^{23}	4.184	1	2.611425×10^{19}
1 eV	8.065479×10^{3}	1.602189×10^{-19}	3.829326×10^{-20}	1

资料参见:[1]668。

表Ⅴ-5-5 换算到纬度45°的大气压力校正值* **

纬度 L		压力观测值 p_L/mmHg				压力观测值 p_L/kPa				
		720	740	760	780	96	98	100	101.325	103
25	65	1.23	1.27	1.30	1.33	0.164	0.168	0.171	0.173	0.176
26	64	1.18	1.21	1.24	1.28	0.157	0.160	0.164	0.166	0.169

续表

纬度 L		压力观测值 p_L/mmHg				压力观测值 p_L/kPa				
		720	740	760	780	96	98	100	101.325	103
27	63	1.13	1.16	1.19	1.22	0.150	0.153	0.156	0.158	0.161
28	62	1.07	1.10	1.13	1.16	0.143	0.146	0.149	0.151	0.153
29	61	1.01	1.04	1.07	1.10	0.135	0.138	0.141	0.143	0.145
30	60	0.96	0.98	1.01	1.04	0.128	0.130	0.133	0.135	0.137
31	59	0.90	0.92	0.95	0.97	0.120	0.122	0.125	0.127	0.129
32	58	0.84	0.86	0.89	0.91	0.112	0.114	0.117	0.118	0.120
33	57	0.78	0.80	0.82	0.84	0.104	0.106	0.108	0.110	0.111
34	56	0.72	0.74	0.76	0.78	0.096	0.098	0.100	0.101	0.103
35	55	0.66	0.67	0.69	0.71	0.087	0.089	0.091	0.092	0.094
36	54	0.59	0.61	0.62	0.64	0.079	0.081	0.082	0.083	0.085
37	53	0.53	0.54	0.56	0.57	0.070	0.072	0.073	0.074	0.076
38	52	0.46	0.48	0.49	0.50	0.062	0.063	0.064	0.065	0.066
39	51	0.40	0.41	0.42	0.43	0.053	0.054	0.055	0.056	0.057
40	50	0.33	0.34	0.35	0.36	0.044	0.045	0.046	0.047	0.048
41	49	0.27	0.27	0.28	0.29	0.036	0.036	0.037	0.038	0.038
42	48	0.20	0.21	0.21	0.22	0.027	0.027	0.028	0.028	0.029
43	47	0.13	0.14	0.14	0.14	0.018	0.018	0.019	0.019	0.019
44	46	0.07	0.07	0.07	0.07	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010
45	45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

* 在纬度低于45°的地方，应以观察值减去校正值；高于45°的地方则应加上校正值。校正值与观察值所用单位相同。

** 校正值计算公式见仪器一。

表Ⅴ-5-6 测量点海拔高度换算到海平面的大气压力校正值* **

海拔高度 h/m	压力观测值 p_H/mmHg					压力观测值 p_H/kPa				
	550	600	650	700	760	70	80	90	100	101.325
100					0.02				0.003	0.003
200				0.04	0.05				0.006	0.006
400				0.09	0.09				0.012	0.013
600			0.12	0.13	0.14			0.017	0.019	0.019
800			0.16	0.17	0.19			0.022	0.025	0.025
1000			0.20	0.22				0.028	0.031	
1200		0.22	0.24	0.26			0.030	0.033	0.037	
1400	0.24	0.26	0.28	0.30			0.035	0.039		

续表

海拔高度 h/m	压力观测值 p_H/mmHg					压力观测值 p_H/kPa				
	550	600	650	700	760	70	80	90	100	101.325
1600	0.27	0.30	0.32	0.35			0.040	0.044		
1800	0.31	0.33	0.36				0.044	0.050		
2000	0.34	0.37	0.40			0.043	0.049	0.056		
2200	0.37	0.41	0.44			0.048	0.054	0.062		
2400	0.41	0.44	0.48			0.052	0.059			
2600	0.44	0.48				0.056	0.064			
2800	0.48	0.52				0.060	0.069			
3000	0.51					0.065				
3200	0.54					0.069				

* 应从观测值减去校正值。校正值与观测值所用单位相同。

** 校正值计算公式见仪器一。

表Ⅴ-5-7 ITS-90(1990 年国际温标)定义固定点

序号	温度		物质	状态	$W_r(T_{90})$
	T_{90}/K	t_{90}/°C	a	b	
1	3~5	-270.15~-268.15	He	V	
2	13.8033	-259.346	e-H_2	T	0.001 190 07
3	≈17	≈-256.15	e-H_2 (或 He)	V (或 G)	
4	≈20.3	≈-252.85	e-H_2 (或 He)	V (或 G)	
5	24.556 1	-248.593 9	Ne	T	0.008 449 74
6	54.358 4	-218.796 1	O_2	T	0.091 718 04
7	83.805 8	-189.344 2	Ar	T	0.215 859 75
8	234.315 6	-38.834 4	Hg	T	0.844 142 11
9	273.16	0.01	H_2O	T	1.000 000 00
10	302.914 6	29.764 6	Ga	M	1.118 138 89
11	429.748 5	156.598 5	In	F	1.609 801 85
12	505.078	231.928	Sn	F	1.892 797 68
13	692.677	419.527	Zn	F	2.568 917 30
14	933.473	660.323	Al	F	3.376 008 60
15	1 234.93	961.78	Ag	F	4.286 420 53
16	1 337.33	1 064.18	Au	F	
17	1 357.77	1 084.62	Cu	F	

注(a):除^{3}He外,其他物质均为自然同位素成分。

e-H_2 为正、仲分子态处于平衡浓度时的氢。

(b) 对于这些不同状态的定义,以及有关复现这些不同状态的建议,可参阅"ITS-90 补充资料"。

表中各种符号的含意为:V:蒸气压点;T:三相点,在此温度下,固、液和蒸气相呈平衡;G:气体温度计点;M、F:熔点和凝固点,在 101 325 Pa 压力下,固、液相的平衡温度。

资料来源参见技术第一章。

表Ⅴ-5-8(a) IPTS-68(1968年国际实用温标)定义的一级温度固定点

平衡状态*	T_{68}/K	t_{68}/°C
平衡氢**三相点,固、液、气	13.81	-259.34
平衡氢液态,气态在33 330.6 $N\cdot m^{-2}$(25/76标准大气压)压力下的平衡	17.042	· 256.108
平衡氢沸点,液、气	20.328	-252.87
氖沸点,液、气	27.102	-246.048
氩三相点,固、液、气	54.361	128.789
氧沸点,液、气	90.188	-182.962
水三相点,固、液、气	273.16	0.01
水沸点,液、气	373.15	100
锌凝固点,固、液	692.73	419.58
银凝固点,固、液	1235.08	961.93
金凝固点,固、液	1337.58	1064.43

* 除特别指明的外,所处压力均为101 325 Pa。

** 平衡氢是指在任意温度下正氢和仲氢的平衡混合物。

资料参见:[1]50。

表Ⅴ-5-8(b) IPTS-68(1968年国际实用温标)规定的第二类参考点(部分)

平衡状态*	T_{68}/K	t_{68}/°C
标准氢**三相点,固、液、气	13.956	-259.194
二氧化碳升华点,固、气	194.674	-78.476
汞凝固点,固、液	234.288	-38.862
冰点,固、液	273.15	0
苯甲酸三相点,固、液、气	395.52	122.37
铟凝固点,固、液	429.784	156.634
铋凝固点,固、液	544.592	271.442
镉凝固点,固、液	594.258	321.108
铅凝固点,固、液	600.652	327.502
硫凝固点,固、液	717.824	444.674
锑凝固点,固、液	903.89	630.74
铝凝固点,固、液	933.52	660.37
铜凝固点,固、液	1357.6	1084.5
钯凝固点,固、液	1827	1554
铂凝固点,固、液	2045	1772
铑凝固点,固、液	2236	1963
钨凝固点,固、液	3660	3387

* 所处压力均为101 325 Pa。

** 标准氢指室温下25%的正氢和75%仲氢的平衡混合物。

资料来源:[1]51。

表 V-5-9 不同温度下水的饱和蒸气压

t/℃	0.0		0.2		0.4		0.6		0.8	
	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa
0	4.579	0.6105	4.647	0.6195	4.715	0.6286	4.785	0.6379	4.855	0.6473
1	4.926	0.6567	4.998	0.6663	5.70	0.6759	5.144	0.6858	5.219	0.6958
2	5.294	0.7058	5.370	0.7159	5.447	0.7262	5.525	0.7366	5.605	0.7473
3	5.685	0.7579	5.766	0.7687	5.848	0.7797	5.931	0.7907	6.015	0.8019
4	6.101	0.8134	6.187	0.8249	6.274	0.8365	6.363	0.8483	6.453	0.8603
5	6.543	0.8723	6.635	0.8846	6.728	0.8970	6.822	0.9095	6.917	0.9222
6	7.013	0.9350	7.111	0.9481	7.209	0.9611	7.309	0.9745	7.411	0.9880
7	7.513	1.0017	7.617	1.0155	7.722	1.0295	7.828	1.0436	7.936	1.0580
8	8.045	1.0726	8.155	1.0872	8.267	1.1022	8.380	1.1172	8.494	1.1324
9	8.609	1.1478	8.727	1.1635	8.845	1.1792	8.965	1.1952	9.086	1.2114
10	9.209	1.2278	9.333	1.2443	9.458	1.2610	9.585	1.2779	9.714	1.2951
11	9.844	1.3124	9.976	1.3300	10.109	1.3478	10.244	1.3658	10.380	1.3839
12	10.518	1.4023	10.658	1.4210	10.799	1.4397	10.941	1.4527	11.085	1.4779
13	11.231	1.4973	11.379	1.5171	11.528	1.5370	11.680	1.5572	11.833	1.5776
14	11.987	1.5981	12.144	1.6191	12.302	1.6401	12.462	1.6615	12.624	1.6831
15	12.788	1.7049	12.953	1.7269	13.121	1.7493	13.290	1.7718	13.461	1.7946
16	13.634	1.8177	13.809	1.8410	13.987	1.8648	14.166	1.8886	14.347	1.9128
17	14.530	1.9372	14.715	1.9618	14.903	1.9869	15.092	2.0121	15.284	2.0377
18	15.477	2.0634	15.673	2.0896	15.871	2.1160	16.071	2.1426	16.272	2.1694
19	16.477	2.1967	16.685	2.2245	16.894	2.2523	17.105	2.2805	17.319	2.3090
20	17.535	2.3378	17.753	2.3669	17.974	2.3963	18.197	2.4261	18.422	2.4561
21	18.650	2.4865	18.880	2.5171	19.113	2.5482	19.349	2.5796	19.587	2.6114
22	19.827	2.6434	20.070	2.6758	20.316	2.7086	20.565	2.7418	20.815	2.7751
23	21.068	2.8088	21.324	2.8430	21.583	2.8775	21.845	2.9124	22.110	2.9478
24	22.377	2.9833	22.648	3.0195	22.922	3.0560	23.198	3.0928	23.476	3.1299
25	23.756	3.1672	24.039	3.2049	24.326	3.2432	24.617	3.2820	24.912	3.3213
26	25.209	3.3609	25.509	3.4009	25.812	3.4413	26.117	3.4820	26.426	3.5232
27	26.739	3.5649	27.055	3.6070	27.374	3.6496	27.696	3.6925	28.021	3.7358
28	28.349	3.7795	28.680	3.8237	29.015	3.8683	29.354	3.9135	29.697	3.9593
29	30.043	4.0054	30.392	4.0519	30.745	4.0990	31.102	4.1466	31.461	4.1944
30	31.824	4.2428	32.191	4.2918	32.561	4.3411	32.934	4.3908	33.312	4.4412
31	33.695	4.4923	34.082	4.5439	34.471	4.5957	34.864	4.6481	35.261	4.7011
32	35.663	4.7547	36.068	4.8087	36.477	4.8632	36.891	4.9184	37.308	4.9740
33	37.729	5.0301	38.155	5.0869	38.584	5.1441	39.018	5.2020	39.457	5.2605
34	39.898	5.3193	40.344	5.3787	40.796	5.4390	41.251	5.4997	41.710	5.5609
35	42.175	5.6229	42.644	5.6854	43.117	5.7484	43.595	5.8122	44.078	5.8766
36	44.563	5.9412	45.054	6.0067	45.549	6.0727	46.050	6.1395	46.556	6.2069
37	47.067	6.2751	47.582	6.3437	48.102	6.4130	48.627	6.4830	49.157	6.5537
38	49.692	6.6250	50.231	6.6969	50.774	6.7693	51.323	6.8425	51.879	6.9166
39	52.442	6.9917	53.009	7.0673	53.580	7.1434	54.156	7.2202	54.737	7.2976
40	55.324	7.3759	55.91	7.451	56.51	7.534	57.11	7.614	57.72	7.695

资料参见:[1]132。

表V-5-10 不同温度下汞的蒸气压*

t/℃	0		2		4		6		8	
	mmHg	Pa	mmHg	Pa	mmHg	Pa	mmHg	Pa	mmHg	Pa
0	1.85×10^{-4}	0.0247	2.28	0.0304	2.76×10^{-4}	0.0368	3.35×10^{-4}	0.0447	4.06×10^{-4}	0.0541
10	4.90×10^{-4}	0.0653	5.88	0.0784	7.06×10^{-4}	0.094	8.46×10^{-4}	0.1128	1.009×10^{-3}	0.1345
20	1.201×10^{-3}	0.1601	1.426	0.1901	1.691×10^{-3}	0.2254	2.000×10^{-3}	0.2666	2.359×10^{-3}	0.3145
30	2.777×10^{-3}	0.3702	3.261	0.4348	3.823×10^{-3}	0.5097	4.471×10^{-3}	0.5961	5.219×10^{-3}	0.6958
40	6.079×10^{-3}	0.8105	7.067	0.9422	8.200×10^{-3}	1.093	9.497×10^{-3}	1.266	0.01098	1.464
50	0.01267	1.689	0.01459	1.945	0.01677	2.236	0.01925	2.566	0.02206	2.941
60	0.02524	3.365	0.02883	3.844	0.03287	4.382	0.03740	4.986	0.04251	5.668
70	0.04825	6.433	0.05469	7.291	0.06189	8.251	0.06993	9.323	0.07889	10.518
80	0.08880	11.839	0.1000	13.33	0.1124	14.99	0.1261	16.81	0.1413	18.84
90	0.1582	21.09	0.1769	23.58	0.1976	26.34	0.2202	29.36	0.2453	32.70
100	0.2729	36.38	0.3032	40.42	0.3366	44.88	0.3731	49.74	0.4132	55.09
120	0.7457	99.42	0.8198	109.30	0.9004	120.04	0.9882	131.75	1.084	144.5
140	1.845	246.0	2.010	268.0	2.188	291.7	2.379	317.2	2.585	344.6
160	4.189	558.5	4.528	603.7	4.890	651.9	5.277	703.5	5.689	758.5
180	8.769	1172.7	9.436	1258.0	10.116	1348.7	10.839	1445.1	11.607	1547.5
200	17.287	2304.7	18.437	2458.1	19.652	2620.0	20.936	2791.2	22.292	2972.0
220	32.133	4284.0	34.092	4545.2	36.153	4820.0	38.318	5108.6	40.595	5412.2
240	56.855	7580.0	60.044	8005.2	63.384	8456.5	66.882	8916.8	70.543	9404.9
260	96.296	12838.4	101.28	13503	166.48	14196	111.91	14920	117.57	15675
280	156.87	20914	164.39	21917	172.21	22959	180.34	24043	188.79	25170
300	246.80	32904	257.78	34368	269.17	35886	280.98	37461	293.21	39091
320	376.33	50173	391.92	52252	408.04	54401	424.71	56623	441.94	58920
340	557.90	74380	579.45	77253	601.69	80219	624.64	83278	648.30	86433
360	806.23	107488	835.38	111375	865.36	115372	896.23	119487	928.02	123725

* 在 t=400～1300℃范围内,可用下式计算

$$\lg\frac{p}{\text{mmHg}} = -\frac{0.05223\times58700}{(t+273.1)} + 7.752$$

资料参见:[1]139,[2]D-213。

表 V－5－11　77～84 K 温度下氧及氮的饱和蒸气压(mmHg)*

t/K		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
77	N_2	729.2	737.9	746.6	755.4	764.3	733.3	782.3	791.5	800.6	809.9
	O_2	147.98	150.20	152.30	154.46	156.75	159.05	161.37	163.86	166.25	168.69
78	N_2	819.3	828.8	838.4	847.9	857.6	867.5	877.3	887.2	897.2	907.1
	O_2	171.15	173.67	176.08	178.50	181.15	183.73	186.43	189.03	191.65	194.36
79	N_2	917.4	927.8	938.4	948.6	959.2	969.8	980.6	991.3	1002.2	1013.2
	O_2	197.10	199.85	202.67	205.45	208.32	211.30	214.12	217.07	220.6	223.07
80	N_2	1024.3	1035.4	1046.7	1058.2	1069.4	1080.8	1092.6	1104.3	1116.1	1127.9
	O_2	226.12	229.20	232.32	235.47	238.65	241.86	245.12	248.41	251.73	255.09
81	N_2	1139.9	1152.0	1164.1	1176.3	1188.8	1201.2	1212.7	1226.4	1229.1	1251.9
	O_2	258.48	261.91	265.38	268.88	272.43	276.00	279.62	283.30	286.93	290.67
82	N_2	1264.9	1277.9	1291.0	1303.8	1317.5	1330.9	1344.5	1558.0	1371.7	1385.6
	O_2	294.44	298.24	302.07	305.98	309.87	313.84	317.84	321.85	325.96	330.07
83	N_2	1399.4	1413.5	1427.6	1441.8	1456.1	1470.6	1485.1	1499.7	1514.4	1529.2
	O_2	334.23	338.45	342.69	346.95	351.30	355.68	360.09	364.55	369.04	373.59
84	N_2	1544.2	1559.2	1574.4	1589.6	1605.0	1620.4	1636.0	1651.7	1667.4	1683.3
	O_2	378.18	382.81	387.52	392.21	396.98	401.79	406.65	411.55	416.49	421.50

* 可按表 V－5－2 换算成其他压力单位。

表 V－5－12　一些物质的饱和蒸气压与温度的关系

表中所列物质的蒸气压可用以下方程计算：

$$\lg \frac{p}{\text{mmHg}} = a - 0.05223 \times b/T \tag{1}$$

或

$$\lg \frac{p}{\text{mmHg}} = a - b/(c+t) \tag{2}$$

式中 p 为蒸气压，t 和 T 分别为摄氏温度和热力学温度，常数 a，b 以及 c 见表。

物　质	t/℃	方程及适用温度范围(℃)	a	b	c
溴 Br_2	59.5(2)		6.832 78	113.0	228.0
四氯化碳 CCl_4	76.6(1)	－19～－20	8.004	33914	
三氯甲烷 $CHCl_3$	61.3(2)	－30～＋150	6.903 28	1163.03	227.4
甲醇 CH_4O	64.65(1)	－10～＋80	8.801 7	38324	
甲醇 CH_4O	64.65(2)	－20～＋140	7.878 63	1473.11	230.0
醋酸 $C_2H_4O_2$	118.2(2)	0～＋36	7.803 07	1651.2	225
乙醇 C_2H_6O	78.37(2)		8.044 94	1554.3	222.65

续表

物　质	t/°C	方程及适用温度范围(°C)	a	b	c
丙酮 C_3H_6O	56.5(2)		7.0244	1161.0	200.22
乙酸乙酯 $C_4H_8O_2$	77.06(2)	-22～+150	7.098 08	1238.71	217.0
乙醚 $C_4H_{10}O$	34.6(2)		6.785 74	994.19	220.0
苯(液)C_6H_6	80.10(1)	0～+42	7.9622	34	
苯 C_6H_6	80.10(3)	5.53～104	6.897 45	1206.350	220.237
环已烷 C_6H_{12}	80.74(3)	6.56～105	6.844 98	1203.526	222.863
正已烷 C_6H_{14}	80.74(1)	-10～+90	7.724	31679	
正已烷 C_6H_{14}	68.32(3)	-25～+92	6.877 73	1171.530	224.366
甲苯 C_7H_8	110.63(1)	-92～+15	8.330	39198	
甲苯 C_7H_6	110.63(3)	6～136	6.953 34	1343.943	219.377
苯甲酸 $C_7H_6O_2$	(1)	60～110	9.033	63 820	
萘 $C_{10}H_8$	(1)	0～+80	11.450	71401	
铅 Pb	(1)	525～1325	7.827	188 500	
锡 Sn	(1)	1950～2270	9.643	328 000	

资料参见：

1 [2]D-212

2 复旦大学等编．物理化学实验　下册.北京:人民教育出版社,1979.224

3 Jordan T E. Vapor Pressure of Organic Compounds. New York: Interscience Publishers, Inc, 1954

表Ⅴ-5-13(a)　不同温度下水的密度*

t/°C	ρ/kg·m^{-3}	t/°C	ρ/kg·m^{-3}	t/°C	ρ/kg·m^{-3}
0	999.8395	35	994.0319	70	977.7696
1	999.8985	36	993.6842	71	977.1962
2	999.9399	37	993.3287	72	976.6173
3	999.9642	38	992.9653	73	976.0332
4	999.9720	39	992.5943	74	975.4437
5	999.9638	40	992.2158	75	974.8990
6	999.9402	41	991.8298	76	974.2490
7	999.9015	42	991.4364	77	973.6439
8	999.8482	43	991.0358	78	973.0336
9	999.7808	44	990.6280	79	972.4183
10	999.6996	45	990.2132	80	971.7978

续表

t/°C	ρ/kg·m^{-3}	t/°C	ρ/kg·m^{-3}	t/°C	ρ/kg·m^{-3}
11	999.6051	46	989.7914	81	971.1723
12	999.4974	47	989.3628	82	970.5417
13	999.3771	48	988.9273	83	969.9062
14	999.2444	49	988.4851	84	969.2657
15	999.0996	50	988.0363	85	968.6203
16	998.9430	51	987.5809	86	967.9700
17	998.7749	52	987.1190	87	967.3148
18	998.5956	53	986.6508	88	966.6547
19	998.4052	54	986.1761	89	965.9898
20	998.2041	55	985.6952	90	965.3201
21	998.9925	56	985.2081	91	964.6457
22	997.7705	57	984.7149	92	963.9664
23	997.5385	58	984.2156	93	963.2825
24	997.2965	59	983.7102	94	962.5938
25	997.0449	60	983.1989	95	961.9004
26	996.7837	61	982.6817	96	961.2023
27	996.5132	62	982.1586	97	960.4996
28	996.2335	63	981.6297	98	959.7923
29	995.9445	64	981.0951	99	959.0803
30	995.6473	65	980.5548	100	958.3637
31	995.3410	66	980.0089		
32	995.0262	67	979.4573		
33	994.2030	68	978.9003		
34	994.3715	69	978.3377		

* 也可用以下方程计算：

ρ/kg·m^{-3} = (999.83952 + 16.945176t/°C − 7.9870401 × 10^{-3} t/°C − 46.170461 × 10^{-6} t/°C + 105.56302 × 10^{-9} t/°C − 280.5425 × 10^{-12} t/°C)/(1 + 16.879850 × 10^{-3} t/°C)

资料参见：[2]$F-4$。

表Ⅴ-5-13(b) 不含空气的纯水密度

t/°C	ρ/kg·L^{-1}	t/°C	ρ/kg·L^{-1}	t/°C	ρ/kg·L^{-1}
0	0.99987	20	0.99823	40	0.99224
1	0.99993	21	0.99802	41	0.99186
2	0.99997	22	0.99780	42	0.99147
3	0.99999	23	0.99756	43	0.99107
4	1.00000*	24	0.99732	44	0.99066
5	0.99999	25	0.99707	45	0.99025
6	0.99997	26	0.99681	46	0.98982
7	0.99993	27	0.99654	47	0.98940
8	0.99988	28	0.99626	48	0.98896
9	0.99981	29	0.99597	49	0.98852
10	0.99973	30	0.99567	50	0.98807
11	0.99963	31	0.99537	51	0.98762
12	0.99952	32	0.99505	52	0.98715
13	0.99940	33	0.99473	53	0.98669
14	0.99927	34	0.99440	54	0.98621
15	0.99913	35	0.99406	55	0.98573
16	0.99897	36	0.99371	60	0.98324
17	0.99880	37	0.99336	65	0.98059
18	0.99862	38	0.99299	70	0.97781
19	0.99843	39	0.99262	75	0.97489

* 纯净水最大密度的温度为 3.98°C(277.13 K)。

资料来源:[2]F-10;复旦大学等编. 物理化学实验 下册. 北京:人民教育出版社,1979.225

表Ⅴ-5-14 不同温度下汞的密度和比体积

t/°C	$\frac{\rho}{kg \cdot L^{-1}}$	$\frac{V/m}{cm^3 \cdot g^{-1}}$	t/°C	$\frac{\rho}{kg \cdot L^{-1}}$	$\frac{V/m}{cm^3 \cdot g^{-1}}$	t/°C	$\frac{\rho}{kg \cdot L^{-1}}$	$\frac{V/m}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
0	13.5955	0.0735540	25	13.5340	0.0738885	140	13.2567	0.0754334
1	5930	5674	26	5315	9011	150	2330	5688
2	5906	5808	27	5291	9151	160	2093	7044
3	5881	5941	28	5266	9285	170	1856	8402
4	5856	6075	29	5242	9419	180	1620	9764
5	13.5832	0.0736209	30	13.5217	0.0739552	190	13.1384	0.0761128

续表

t/°C	$\frac{\rho}{kg \cdot L^{-1}}$	$\frac{V/m}{cm^3 \cdot g^{-1}}$	t/°C	$\frac{\rho}{kg \cdot L^{-1}}$	$\frac{V/m}{cm^3 \cdot g^{-1}}$	t/°C	$\frac{\rho}{kg \cdot L^{-1}}$	$\frac{V/m}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
6	5807	6342	31	5193	9686	200	1148	2495
7	5782	6476	32	5168	9820	210	0913	3865
8	5758	6610	33	5144	9953	220	0678	5239
9	5733	6744	34	5199	40087	230	0443	6616
10	13.5708	0.0736877	35	133.5095	0.0740221	240	13.0209	0.0767996
11	5684	7011	36	5070	0354	250	12.9975	9381
12	5659	7145	37	5046	0488	260	9741	70769
13	5634	7278	38	5021	0622	270	9507	2161
14	5610	7412	39	4997	0756	280	9273	3558
15	13.5585	0.0737546	40	13.4973	0.0740891	290	12.9039	0.0774958
16	5561	7680	50	4729	2229	300	8806	6364
17	5536	7813	60	4486	3569	310	8572	7774
18	5512	7947	70	4244	4910	320	8339	9189
19	5487	8081	80	4003	6252	330	8105	80609
20	13.5462	0.0738215	90	13.3762	0.0747594	340	12.7872	0.0782033
21	5438	8348	100	3522	8939	350	7638	3464
22	5413	8482	110	3283	50285	360	7405	4900
23	5389	8616	120	3044	1633			
24	5364	8750	130	2805	2982			

资料参见:[2]F-6。

表Ⅴ-5-15 一些有机化合物的密度与温度的关系

表中所列有机化合物之密度可用下列方程计算:

$$\rho_t = [\rho_0 + 10^{-3}\alpha t + 10^{-6}\beta t^2 + 10^{-9}\gamma t^3] \pm 10^{-4}\Delta$$

式中 ρ_0 为0°C时的密度,ρ_t 为 t°C时的密度。

化合物	ρ_0/g·cm^{-3}	α	β	γ	误差范围	温度范围/°C
四氯化碳 CCl_4	1.63255	-1.9110	-0.690		0.0002	0~40
氯仿 $CHCl_3$	1.52643	-1.8563	0.5309	-8.81	0.0001	-53~+55
甲醇 CH_4O	0.80909	-0.9253	-0.41			
乙醇* C_2H_6O	0.78506	-0.8591	-0.56	-5		10~40
丙酮 C_3H_6O	0.81248	-1.100	-0.858		0.001	0~50

续表

化合物	ρ_0/g·cm^{-3}	α	β	γ	误差范围	温度范围/°C
乙酸甲酯 $C_3H_6O_2$	0.93932	−1.2710	−0.405	−6.09	0.001	0～100
乙酸乙酯 $C_4H_8O_2$	0.92454	−1.168	−1.95	+20	0.00005	0～40
乙醚 $C_4H_{10}O$	0.73629	−1.1138	−1.237		0.0001	0～70
苯 C_6H_6	0.90005	−1.0638	−0.0376	−2.213	0.0002	11～72
酚 C_6H_6O	1.03893	−0.8188	−0.670		0.001	40～150

* 0.78506 为 25°C 时的密度，利用上述方程式计算时，温度项应该用(t−25)代入。

资料参见：The International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. Vol Ⅱ:27

表Ⅴ－5－16 某些溶剂的凝固点降低常数

溶剂		凝固点 t_f/°C	降低常数 K_f/°C·kg·mol^{-1}
醋酸	$C_2H_6O_2$	16.66	3.9
四氯化碳	CCl_4	−22.95	29.8
1,4－二噁烷	$C_4H_6O_2$	11.8	4.63
1,4－二溴代苯	$C_6H_4Br_2$	87.3	12.5
苯	C_6H_6	5.533	5.12
环已烷	C_6H_{12}	6.54	20.0
萘	$C_{10}H_8$	80.290	6.94
樟脑	$C_{10}H_{16}O$	178.75	37.7
水	H_2O	0	1.86

资料主要参见：[1]157，[2]D－186。

表Ⅴ－5－17 某些气体和蒸气在 0°C 时的热导系数*

物质	λ	物质	λ	物质	λ
氢 H_2	166.3	水 H_2O	17.96	丙酮 C_3H_6O	9.93
氦 He	140.7	乙醇 C_2H_6O	15.0	氯甲烷 CH_3Cl	9.22
氧 O_2	23.9	丙烷 C_3H_6	15.0	三氯甲烷 $CHCl_3$	6.62
氮 N_2	23.7	甲醇 CH_4O	13.2	甲烷 CH_4	4.82
乙烷 C_2H_6	17.8	乙醚 $C_4H_{10}O$	13.0		

* λ 单位为 10^{-5}J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}。

资料参见：金鑫荣编．气相色谱法 北京：高等教育出版社，1987.229

表Ⅴ-5-18 铂铑-铂热电偶(分度号LB-3)热电势与温度换算表*

t/°C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	热电势/mV									
0	0.000	0.050	0.113	0.173	0.235	0.299	0.364	0.431	0.500	0.571
100	0.643	0.717	0.792	0.869	0.946	1.025	1.106	1.187	1.269	1.352
200	1.436	1.521	1.607	1.693	1.780	1.867	1.955	2.044	2.124	2.224
300	2.315	2.407	2.498	2.591	2.684	2.777	2.871	2.965	3.060	3.155
400	3.250	3.346	3.441	3.538	3.634	3.731	3.828	3.925	4.023	4.121
500	4.220	4.318	4.418	4.517	4.617	4.717	4.817	4.918	5.019	5.121
600	5.222	5.324	5.427	5.530	5.633	5.735	5.839	5.943	6.046	6.151
700	6.256	6.361	6.466	6.572	6.677	6.784	6.891	6.999	7.105	7.213
800	7.322	7.430	7.539	7.648	7.757	7.867	7.978	8.088	8.199	8.310
900	8.421	8.534	8.646	8.758	8.871	8.985	9.098	9.212	9.326	9.441
1000	9.556	9.671	9.787	9.902	10.019	10.136	10.252	10.370	10.488	10.605
1100	10.723	10.842	10.961	11.080	11.198	11.317	11.437	11.556	11.676	11.795
1200	11.915	12.035	12.155	12.275	12.395	12.515	12.636	12.756	12.875	12.996
1300	13.116	13.236	13.356	13.475	13.595	13.715	13.835	13.955	14.074	14.193
1400	14.313	14.433	14.552	14.671	14.790	14.910	15.029	15.148	15.266	15.885
1500	15.504	15.623	15.742	15.860	15.979	16.097	16.216	16.334	16.451	16.569
1600	16.688									

* 参考端为0°C。

表Ⅴ-5-19 镍铬-镍硅热电偶(分度号EU-2)热电势与温度换算表*

t/°C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	热电势/mV									
	0	-0.39	-0.77	-1.14	-1.50	-1.86				
0	0	0.40	0.80	1.20	1.61	2.02	2.43	2.85	3.26	3.68
100	4.10	4.51	4.92	5.33	5.73	6.13	6.53	6.93	7.33	7.73
200	8.13	8.53	8.93	9.34	9.74	10.15	10.56	10.97	11.38	11.80
300	12.21	12.62	13.04	13.45	13.87	14.30	14.72	15.14	15.56	15.99
400	16.40	16.83	17.25	17.69	18.09	18.51	18.94	19.37	19.79	20.22
500	20.65	21.08	21.50	21.93	22.35	22.78	23.21	23.63	24.05	24.48
600	24.90	25.32	25.75	26.18	26.60	27.03	27.45	27.87	28.29	28.71
700	29.13	29.55	29.97	30.39	20.81	31.22	31.64	32.06	32.46	32.87
800	33.29	33.69	34.10	34.51	34.91	35.32	35.72	36.13	26.53	36.93
900	37.33	37.73	38.13	38.53	38.93	39.32	39.72	40.10	40.49	40.88
1000	41.27	41.66	42.04	42.43	42.83	43.21	43.59	43.97	44.34	44.72
1100	45.10	45.48	45.85	46.23	46.60	46.97	47.34	47.71	48.08	48.44
1200	48.81	49.17	49.53	49.89	50.25	50.61	50.96	51.32	51.67	52.02
1300	52.37									

* 参考端为0°C。

表Ⅴ-5-20　镍铬-考铜热电偶(分度号EA-2)热电势与温度换算表*

t/℃	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	热电势/mV									
		-0.64	-1.27	-1.89	2.50	-3.11				
0	0	0.65	1.31	1.98	2.66	3.35	4.05	4.76	5.48	6.21
100	6.95	7.69	8.43	9.18	9.93	10.69	11.46	12.24	13.03	13.84
200	14.66	15.48	16.30	17.12	17.95	18.76	19.59	20.42	21.24	22.07
300	22.90	23.74	24.59	25.44	26.30	27.15	28.01	28.88	29.75	30.61
400	31.48	32.34	33.21	34.07	34.94	35.81	36.67	37.54	38.41	39.28
500	40.15	41.02	41.90	42.78	43.67	44.55	45.44	46.33	47.22	48.11
600	49.01	49.89	50.76	51.64	52.51	53.39	54.26	55.12	56.00	56.87
700	57.74	58.57	59.47	60.33	61.20	62.06	62.92	63.78	64.64	65.50
800	66.6									

* 参考端为0℃。

表Ⅴ-5-21　WZB型铂热电阻分度特性表

$R_0 = 100\ \Omega$，分度号 BA_2

t/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	电阻 R/Ω									
-200	17.28	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-190	21.65	21.21	20.78	20.34	19.91	19.47	19.03	18.59	18.16	17.72
-180	23.98	25.55	25.12	24.69	24.25	23.82	23.39	22.95	22.52	22.08
-170	30.29	29.86	29.43	29.00	28.57	28.14	27.71	27.28	26.85	26.42
-160	34.56	34.13	33.71	33.28	32.85	32.43	32.0	31.57	31.14	30.71
-150	38.80	38.38	37.95	37.53	37.11	36.68	36.26	35.83	35.41	34.98
-140	43.02	42.60	42.18	41.76	41.33	40.91	40.49	40.07	39.65	39.22
130	47.21	46.79	46.37	45.95	45.53	45.12	44.70	44.28	43.86	43.44
-120	51.38	50.96	50.54	50.13	49.71	49.29	48.88	48.46	48.04	47.63
-110	55.52	55.11	54.69	54.28	53.87	52.45	53.04	52.62	52.21	51.79
-100	59.65	59.23	58.82	58.41	58.00	57.59	57.14	57.76	56.35	55.93
-90	63.75	63.34	62.93	65.52	62.11	61.70	61.29	60.88	60.47	60.06
-80	67.84	67.43	67.02	66.61	66.21	65.80	65.39	64.98	64.57	64.16
-70	71.91	71.50	71.10	70.69	70.28	69.88	69.47	69.06	68.65	68.25
-60	75.96	75.56	75.15	74.75	74.34	73.94	73.53	73.13	72.72	72.32

续表

t/°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	电阻 R/Ω									
-50	80.00	79.60	79.20	78.79	78.39	77.99	77.58	77.18	76.77	76.37
40	84.03	83.63	83.22	82.82	82.42	82.02	81.62	81.21	80.81	80.41
-30	88.04	87.64	87.24	86.84	86.44	86.04	85.63	85.23	84.83	84.43
-20	92.04	91.64	91.24	90.84	90.44	90.04	89.64	89.24	88.84	88.44
-10	96.03	95.63	95.23	94.83	94.43	94.03	93.63	93.24	92.84	92.44
-0	100.00	99.60	99.21	98.81	98.41	98.01	97.62	97.22	96.82	96.42
0	100.00	100.40	100.79	101.19	101.59	101.98	102.38	102.78	103.17	103.57
10	103.96	104.36	104.75	105.15	105.54	105.94	106.33	106.73	107.12	107.52
20	107.91	108.31	108.70	109.10	109.49	109.88	110.28	110.67	111.07	111.46
30	111.85	112.25	112.64	113.03	113.43	113.82	114.21	114.60	115.00	115.39
40	115.78	116.17	116.57	116.96	117.35	117.74	118.13	118.52	118.91	119.31
50	119.70	120.09	120.48	120.87	121.26	121.65	122.04	122.43	122.82	123.21
60	123.60	123.99	124.38	124.77	125.16	125.55	125.94	126.33	126.72	127.10
70	127.49	127.88	128.27	128.66	129.05	129.44	129.82	130.21	130.60	130.99
80	131.37	131.76	132.15	132.54	132.92	133.31	133.70	134.08	134.47	134.86
90	135.24	135.63	136.02	136.40	136.79	137.17	137.56	137.94	138.33	138.72
100	139.10	139.49	139.87	140.26	140.64	141.02	141.41	141.79	142.18	142.66
110	142.95	143.33	143.71	144.10	144.48	144.86	145.25	145.63	146.01	146.40
120	146.78	147.16	147.55	147.93	148.31	148.69	149.07	149.46	149.84	150.22
130	150.60	150.98	151.37	151.75	152.13	152.51	152.89	153.27	153.65	154.03
140	154.41	154.79	155.17	155.55	155.93	156.31	156.69	157.07	157.45	157.83
150	158.21	158.59	158.97	159.35	159.73	160.11	160.49	160.86	161.24	161.62
160	162.00	162.38	162.76	163.13	163.51	163.89	164.27	164.64	165.02	165.40
170	165.78	166.15	166.53	166.91	167.28	167.66	168.03	168.41	168.79	169.16
180	169.54	169.91	170.29	170.67	171.04	171.42	171.79	172.17	172.54	172.92
190	173.29	173.67	174.04	174.41	174.79	175.16	175.54	175.91	176.28	176.66
200	177.03	177.40	177.78	178.15	178.52	178.90	179.27	179.64	180.02	180.39
210	180.76	181.13	181.51	181.85	182.25	182.62	182.99	183.36	183.74	184.11

续表

t/°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	电 阻 R/Ω									
220	184.48	184.85	185.22	185.59	185.96	186.33	186.70	187.07	187.44	187.81
230	188.18	188.55	188.92	188.29	189.66	190.03	190.40	190.77	191.14	191.51
240	191.88	192.24	192.61	192.98	193.35	193.72	194.09	194.45	194.82	195.19
250	195.56	195.92	196.29	196.66	197.03	197.39	197.76	198.13	198.50	198.86
260	199.23	199.59	199.96	200.33	200.69	201.06	201.42	201.79	202.16	202.52
270	202.89	203.25	203.62	203.98	204.35	204.71	205.08	205.44	205.80	206.17
280	206.53	206.90	207.26	207.63	207.99	208.35	208.72	209.08	209.44	209.81
290	210.17	210.53	210.89	211.26	211.62	211.98	212.34	212.71	213.07	213.43
300	213.79	214.15	214.51	214.88	215.24	215.60	215.96	216.32	216.68	217.04
310	217.40	217.76	218.12	218.49	218.85	219.21	219.57	219.93	220.29	220.64
320	221.00	221.36	221.72	222.08	222.44	222.80	223.16	223.52	223.88	224.23
330	224.59	224.95	225.31	225.67	226.02	226.38	226.74	227.10	227.45	227.81
340	228.17	228.53	228.88	229.24	229.60	229.95	230.31	230.67	231.02	231.38
350	231.73	232.09	232.45	232.80	233.16	233.51	133.87	234.22	234.58	234.93
360	235.29	235.64	236.00	236.35	236.71	237.06	237.41	237.77	238.12	238.48
370	238.83	239.18	239.54	239.89	240.24	240.60	240.95	241.30	241.65	242.01
380	242.36	242.71	243.06	243.42	243.77	244.12	244.47	244.82	245.17	245.53
390	245.88	246.23	246.58	246.93	247.28	247.63	247.98	248.33	248.68	249.03
400	249.38	249.73	250.08	250.43	250.78	251.13	251.48	251.83	252.18	252.53
410	252.88	253.23	253.56	253.92	254.27	254.62	254.97	255.32	255.67	256.01
420	256.36	256.71	257.06	257.40	257.75	258.10	258.45	258.79	259.14	259.49
430	259.83	260.18	260.53	260.87	261.22	261.57	261.91	262.26	262.60	262.95
440	263.29	263.64	263.98	264.33	264.67	265.02	265.36	265.71	266.05	266.40
450	266.74	267.09	267.43	267.77	268.12	268.46	268.80	269.15	269.49	269.83
460	270.18	270.52	270.86	271.21	271.55	271.89	272.23	272.58	272.92	273.26
470	273.60	273.94	274.29	274.63	274.79	275.31	275.65	275.99	276.33	276.67
480	277.01	277.36	277.70	278.04	273.38	278.72	279.06	279.40	279.74	280.08
490	280.41	280.75	281.08	281.42	281.76	282.10	282.44	282.78	283.12	283.46
500	283.80	284.14	284.48	284.82	285.16	285.50	285.83	286.17	286.51	286.85
510	287.18	287.52	287.86	288.20	288.53	288.87	289.20	289.54	289.88	290.21

续表

t/°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	电阻 R/Ω									
520	290.55	290.89	291.22	291.56	291.89	292.23	292.56	292.90	293.23	293.57
530	293.91	294.24	294.57	294.91	295.24	295.58	295.91	296.25	296.58	296.91
540	297.25	297.58	297.92	298.25	298.58	298.91	299.25	299.58	299.91	300.25
550	300.58	300.91	301.24	301.58	301.91	302.24	302.57	302.90	303.23	303.57
560	303.90	304.23	304.56	304.89	305.22	305.55	305.88	306.22	306.55	306.88
570	307.21	307.54	307.87	308.20	308.53	308.86	309.18	309.51	309.84	310.17
580	310.50	310.83	311.16	311.49	311.82	312.15	312.47	321.80	313.13	313.46
590	313.79	314.11	314.44	314.77	315.10	315.42	315.75	316.08	316.41	316.73
600	317.06	317.39	317.71	318.04	318.37	318.69	319.01	319.34	319.67	319.99
610	320.32	320.65	320.97	321.30	321.62	321.95	322.27	322.60	322.92	323.25
620	323.57	323.89	324.22	324.57	324.87	325.19	325.51	325.84	326.16	326.48
630	326.80	327.13	327.45	327.78	328.10	328.42	328.74	329.06	329.39	329.71
640	330.03	330.35	330.68	331.00	331.32	331.64	331.96	332.28	332.60	332.93
650	333.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表 V－5－22　标准电极电势及其温度系数

电极反应	$\varphi^{\ominus}$/V(25°C)	$(d\varphi^{\ominus}/dT)$/mV·K^{-1}
$Ag^{+} + e^{-} = Ag$	+0.7991	−1.000
$AgCl + e^{-} = Ag + Cl^{-}$	+0.2224	−0.658
$AgI + e^{-} = Ag + I^{-}$	−0.151	0.248
$Ag(NH_3)_2^{+} + e^{-} = Ag + 2NH_3$	+0.373	−0.460
$Cl_2 + 2e^{-} = 2Cl^{-}$	+1.3595	−1.260
$2HClO(aq) + 2H^{+} + 2e^{-} = Cl_2(g) + 2H_2O$	+1.63	−0.14
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33	−1.263
$HCrO_4^{-} + 7H^{+} + 3e^{-} = Cr^{3+} + 4H_2O$	+1.2	
$Cu^{+} + e^{-} = Cu$	+0.521	−0.058
$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu$	+0.337	+0.008
$Cu^{2+} + e^{-} = Cu^{+}$	+0.153	+0.073
$Fe^{2+} + 2e^{-} = Fe$	−0.440	+0.052
$Fe(OH)_2 + 2e^{-} = Fe + 2OH^{-}$	−0.877	−1.06

续表

电极反应	$\varphi^{\ominus}$/V(25 ℃)	$(d\varphi^{\ominus}/dT)$/mV·K^{-1}
$Fe^{3+} + 2e^- = Fe^{+}$	+0.771	+1.188
$Fe(OH)_3 + e^- = Fe(OH)_2 + OH^-$	0.56	−0.96
$2H^+ + e^- = H_2(g)$	0.0000	0
$2H^+ + e^- = H_2(aq, sat)$	+0.0004	+0.033
$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0.792	
$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	+0.2676	0.317
$HgS + 2e^- = Hg + S^{2-}$	−0.69	−0.79
$HgI_4^{2-} + 2e^- = Hg + 4I^-$	−0.038	+0.04
$Li^+ + e^- = Li$	−3.045	0.534
$Na^+ + e^- = Na$	−2.714	−0.772
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0.250	+0.06
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2(aq)$	+0.682	−1.033
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1.229	−0.846
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0.401	−1.680
$H_2O_2(aq) + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+1.77	−0.658
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	−0.8281	−0.8342
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0.126	−0.451
$PbO_2 + H_2O + 2e^- = PbO(red) + 2OH^-$	+0.248	−1.194
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	+1.685	−0.326
$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S(aq)$	+0.141	−0.209
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn(white)$	−0.136	−0.282
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0.15	
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0.7628	+0.091
$Zn(OH)_2 + 2e^- = Zn + 2OH$	−1.245	−1.002

资料主要参见:[1]214。

表 V-5-23 常用参比电极的电势及温度系数

名称	体系	E/V*	(dE/dT)/mV·K^{-1}
氢电极	$Pt, H_2 \mid H^+ (a_{H^+} = 1)$	0.0000	
饱和甘汞电极	$Hg, Hg_2Cl_2 \mid$ 饱和 KCl	0.2415	−0.761
标准甘汞电极	$Hg, Hg_2Cl_2 \mid 1$ mol·L^{-1} KCl	0.2800	−0.275
0.1 mol·L^{-1}甘汞电极	$Hg, Hg_2Cl_2 \mid 0.1$ mol·L^{-1} KCl	0.3337	−0.875
银-氯化银电极	$Ag, AgCl \mid 0.1$ mol·L^{-1} KCl	0.290	0.3
氧化汞电极	$Hg, HgO \mid 0.1$ mol·L^{-1} KOH	0.165	
硫酸亚汞电极	$Hg, Hg_2SO_4 \mid 1$ mol·L^{-1} Hg_2SO_4	0.6758	
硫酸铜电极	$Cu \mid$ 饱和 $CuSO_4$	0.316	0.7

* 25 ℃;相对于标准氢电极(NHE)。

表Ⅴ-5-24　不同温度下饱和甘汞电极(SCE)的电极电势

t/°C	φ/V*	t/°C	φ/V
0	0.2568	40	0.2307
10	0.2507	50	0.2233
20	0.2444	60	0.2154
25	0.2412	70	0.2071
30	0.2378		

* 25 °C;相对于标准氢电极(NHE)。

资料参见:[1]227。

表Ⅴ-5-25　甘汞电极的电极电势与温度的关系

甘汞电极*	φ/V
SCE	$0.2412-6.61\times10^{-4}(t-25)-1.75\times10^{-6}(t-25)^2-9\times10^{-10}(t-25)^3$
NCE	$0.2801-2.75\times10^{-4}(t-25)-2.50\times10^{-6}(t-25)^2-4\times10^{-9}(t-25)^3$
0.1NCE	$0.3337-8.75\times10^{-5}(t-25)-3\times10^{-6}(t-25)^2$

* SCE 为饱和甘汞电极;NCE 为标准甘汞电极;0.1NCE 为 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ 甘汞电极;相对于标准氢电极(NCE)。

资料参见:[1]227。

表Ⅴ-5-26　饱和标准电池在 0～40°C 内的温度校正值*

t/°C	$\Delta E_t/\mu V$	t/°C	$\Delta E_t/\mu V$	t/°C	$\Delta E_t/\mu V$
0	+345.60	15	+175.32	26	-271.22
1	+353.94	16	+144.30	27	-322.15
2	+359.13	17	+111.22	28	-374.62
3	+361.27	18.0	+76.09	29	-428.54
4	+360.43	18.5	+57.79	30	-483.90
5	+356.66	19.0	+39.00	31	-540.65
6	+350.08	19.5	+19.74	32	-598.75
7	+340.74	20.0	0	33	-658.16
8	+328.71	20.5	-20.20	34	718.84
9	+314.07	21.0	-40.86	35	-780.78
10	+296.90	21.5	-61.97	36	-843.93
11	+277.26	22.0	-83.53	37	-908.25
12	+255.21	23	-127.94	38	-973.73
13	+230.83	24	-174.06	39	-1014.32
14	+204.18	25	221.84	40	-1108.00

* 相对于 20.0 °C 时 $E_{20}=1.01845$ V。

也可按下式计算:

$\Delta E_t/\mu V=-39.94(t/°C-20)-0.929(t/°C-20)^2+0.0090(t/°C-20)^3-0.00006(t/°C-20)^4$,式中 t 为摄氏温度。

表Ⅴ-5-27 KCl溶液的电导率*

t/℃	c/mol·L^{-1}**			
	1.000	0.1000	0.0200	0.0100
0	0.06541	0.00715	0.001521	0.000776
5	0.07414	0.00822	0.001752	0.000896
10	0.08319	0.00933	0.001994	0.001020
15	0.09252	0.01048	0.002243	0.001147
16	0.09441	0.01072	0.002294	0.001173
17	0.09631	0.01095	0.002345	0.001199
18	0.09822	0.01119	0.002397	0.001225
19	0.10014	0.01143	0.001449	0.001251
20	0.10207	0.01167	0.002501	0.001278
21	0.10400	0.01191	0.002553	0.001305
22	0.10594	0.01215	0.002606	0.001332
23	0.10789	0.1239	0.002659	0.001359
24	0.10984	0.01264	0.002712	0.001386
25	0.11180	0.01288	0.002765	0.001413
26	0.11377	0.01313	0.002819	0.001441
27	0.11574	0.01337	0.002873	0.001468
28		0.01362	0.002927	0.001496
29		0.01387	0.002981	0.001524
30		0.01412	0.003036	0.001552
35		0.01539	0.003312	
36		0.01564	0.003368	

* κ 单位 S·cm^{-1}。

** 在空气中称取 74.56 g KCl，溶于 18℃水中，稀释到 1 L，其浓度为 1.000 mol·L^{-1}（密度 1.0449 g·mL^{-1}），再稀释得其他浓度溶液。

表Ⅴ-5-28 一些电解质水溶液的摩尔电导率*

化合物 \ c/mol·L^{-1}	无限稀	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1
$AgNO_3$	133.29	131.29	130.45	127.14	124.70	121.35	115.18	109.09
1/2 $BaCl_2$	139.91	135.89	134.27	127.96	123.88	119.03	111.42	105.14
HCl	425.95	422.53	421.15	415.59	411.80	407.04	398.89	391.13

化合物 \ c/mol·L⁻¹	无限稀	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1
KCl	149.79	147.74	146.88	143.48	141.20	138.27	133.30	128.90
$KClO_4$	139.97	138.69	137.80	134.09	131.39	127.86	121.56	115.14
1/4 $K_4Fe(CN)_6$	184	—	167.16	146.02	134.76	122.76	107.65	97.82
KOH	217.5	—	234	230	228	—	219	213
1/2 $MgCl_2$	129.34	125.55	124.15	118.25	114.49	109.99	103.03	97.05
NH_4Cl	149.6	—	146.7	134.4	141.21	138.25	133.22	128.69
NaCl	126.39	124.44	123.68	120.59	118.45	115.70	111.01	106.69
$NaOOCCH_3$	91.0	89.2	88.5	85.68	83.72	81.20	76.88	72.76
NaOH	247.7	245.5	244.6	240.7	237.9	—	—	—

* Λ_m 单位:$S\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$,25 ℃。

资料参见:[2]D-167。

表 V-5-29 水溶液中离子的极限摩尔电导率*

离子 \ t/℃	0	18	25	50
H^+	225	315	349.8	464
K^+	40.7	63.9	73.5	114
Na^+	26.5	42.8	50.1	82
NH_4^+	40.2	63.9	73.5	115
Ag^+	33.1	53.5	61.9	101
1/2 Ba^{2+}	34.0	54.6	63.6	104
1/2Ca^{2+}	31.2	50.7	59.8	96.2
OH^-	105	171	198.3	(284)
Cl^-	41.0	66.0	76.3	(116)
NO_3^-	40.0	62.3	71.5	(104)
CH_3COO^-	20.0	32.5	40.9	(67)
1/2SO_4^{2-}	41	68.4	80.0	(125)
1/4$[Fe(CN)_6]^{4-}$	58	95	110.5	(173)

* λ^∞ 单位:$S\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$。

资料主要参见:[1]191,194。

表Ⅴ-5-30　一些强电解质的活度系数(25 ℃)

电解质	m/mol·kg^{-1}										
	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$AgNO_3$	0.09	0.734	0.657	0.606	0.567	0.536	0.509	0.485	0.464	0.446	0.429
$Al_2(SO_4)_3$		0.035	0.0225	0.0176	0.0153	0.0143	0.014	0.0142	0.0149	0.0159	0.0175
$BaCl_2$		0.500	0.444	0.419	0.405	0.397	0.391	0.391	0.391	0.392	0.395
$CaCl_2$		0.518	0.472	0.455	0.448	0.448	0.453	0.460	0.470	0.484	0.500
$CuCl_2$		0.508	0.455	0.429	0.417	0.411	0.409	0.409	0.410	0.413	0.417
$Cu(NO_3)_2$		0.511	0.460	0.439	0.429	0.426	0.427	0.431	0.437	0.445	0.455
$CuSO_4$	0.40	0.150	0.104	0.0829	0.0704	0.062	0.0559	0.0512	0.0475	0.0446	0.0423
$FeCl_2$		0.5185	0.473	0.454	0.448	0.450	0.454	0.463	0.473	0.488	0.506
HCl		0.976	0.767	0.756	0.755	0.757	0.763	0.772	0.783	0.795	0.809
$HClO_4$		0.803	0.778	0.768	0.766	0.769	0.776	0.785	0.795	0.808	0.823
HNO_3		0.791	0.754	0.725	0.725	0.720	0.717	0.717	0.718	0.721	0.724
H_2SO_4		0.2655	0.209	0.1826	—	0.1557	—	0.1417	—	—	0.1316
KBr		0.772	0.722	0.693	0.673	0.657	0.646	0.636	0.629	0.622	0.617
KCl		0.770	0.718	0.688	0.666	0.649	0.637	0.626	0.618	0.610	0.604
$KClO_3$		0.749	0.681	0.635	0.599	0.568	0.541	0.518	—	—	—
$K_4Fe(CN)_6$		0.139	0.0993	0.0808	0.0693	0.0614	0.0556	0.0512	0.0479	0.0454	—
KH_2PO_4		0.731	0.653	0.602	0.561	0.529	0.501	0.477	0.456	0.438	0.421
KNO_3		0.739	0.663	0.614	0.576	0.545	0.519	0.496	0.476	0.459	0.443
KAc		0.796	0.766	0.754	0.750	0.751	0.754	0.759	0.766	0.774	0.783
KOH		0.798	0.760	0.742	0.734	0.732	0.733	0.736	0.742	0.749	0.756
$MgSO_4$		0.150	0.107	0.0874	0.0756	0.0675	0.0616	0.0571	0.0536	0.0508	0.0485
NH_4Cl		0.770	0.718	0.687	0.665	0.649	0.636	0.625	0.617	0.609	0.603
NH_4NO_3		0.740	0.677	0.636	0.606	0.582	0.562	0.545	0.530	0.516	0.504
$(NH_4)_2SO_4$		0.439	0.356	0.311	0.280	0.257	0.240	0.226	0.214	0.205	0.196
$NaCl$	0.9032	0.778	0.735	0.710	0.693	0.681	0.673	0.667	0.662	0.659	0.657
$NaClO_3$		0.772	0.720	0.688	0.664	0.645	0.630	0.617	0.606	0.597	0.589
$NaClO_4$		0.775	0.729	0.701	0.683	0.668	0.656	0.648	0.641	0.635	0.629
NaH_2PO_4		0.744	0.675	0.629	0.593	0.563	0.539	0.517	0.499	0.483	0.468
$NaNO_3$		0.762	0.703	0.666	0.638	0.617	0.599	0.583	0.570	0.558	0.548
NaOAc		0.791	0.757	0.744	0.737	0.735	0.736	0.740	0.745	0.752	0.757
$NaOH$		0.766	0.727	0.708	0.697	0.690	0.685	0.681	0.679	0.678	0.678
$Pb(NO_3)_3$		0.395	0.308	0.260	0.228	0.205	0.187	0.172	0.160	0.150	0.141
$ZnCl_2$		0.515	0.462	0.432	0.411	0.394	0.380	0.369	0.357	0.348	0.339
$Zn(NO_3)_2$		0.531	0.489	0.474	0.469	0.473	0.480	0.489	0.501	0.518	0.535
$ZnSO_4$	0.387	0.150	0.140	0.0835	0.0714	0.0630	0.0569	0.0523	0.0487	0.0458	0.0435

资料参见:[2]D-169。

表Ⅴ-5-31 IUPAC推荐的五种标准缓冲溶液的pH值

t/°C	溶液				
	①	②	③	④	⑤
0		4.003	6.984	7.534	9.464
5		3.999	6.951	7.500	9.395
10		3.998	6.923	7.472	9.332
15		3.999	6.900	7.448	9.276
20		4.002	6.881	7.429	9.225
25	3.557	4.008	6.865	7.413	9.180
30	3.552	4.015	6.853	7.400	9.139
35	3.549	4.024	6.844	7.389	9.102
38	3.548	4.030	6.840	7.384	9.081
40	3.547	4.035	6.838	7.380	9.068
45	3.547	4.037	6.834	7.373	9.038
50	3.549	4.060	6.833	7.367	9.011

① 25°C下的饱和酒石酸氢钾溶液(0.0341 mol·L^{-1})。

② 0.05 mol·L^{-1}的邻苯二甲酸氢钾溶液。

③ 0.025 mol·L^{-1}的KH_2PO_4和0.025 mol·L^{-1}的Na_2HPO_4溶液。

④ 0.008695 mol·L^{-1}的KH_2PO_4和0.03043 mol·L^{-1}的Na_2HPO_4溶液。

⑤ 0.01 mol·L^{-1}的$Na_2B_4O_7$溶液。

资料参见:[1]231,[2]D-146。

表Ⅴ-5-32 不同温度下水的表面张力σ

t/°C	σ/10^{-3}N·m^{-1}	t/°C	σ/10^{-3}N·m^{-1}
0	75.64	21	72.59
5	74.92	22	72.44
10	74.22	23	72.28
11	74.07	24	72.13
12	73.93	25	71.97
13	73.78	26	71.82
14	73.64	27	71.66
15	73.49	28	71.50
16	73.34	29	71.35
17	73.19	30	71.18
18	73.05	35	70.38
19	72.90	40	69.56
20	72.75	45	68.74

资料参见:[1]310,[2]F-32。

表Ⅴ-5-33　乙醇水溶液的表面张力 σ

w(乙醇)%	$\sigma/10^{-3}N\cdot m^{-1}$ *	w(乙醇)%	$\sigma/10^{-3}N\cdot m^{-1}$ **
0.00	72.20	0.000	71.23
2.72	60.79	0.972	66.08
5.21	54.87	2.143	61.56
11.10	46.03	4.994	54.15
20.50	37.53	10.385	45.88
20.47	32.25	17.979	38.54
40.00	29.63	25.00	34.08
50.22	27.89	29.98	31.89
59.58	26.71	34.89	30.32
68.94	25.71	50.00	27.45
77.98	24.73	60.04	26.24
87.92	23.64	71.85	25.05
92.10	23.18	75.06	24.68
97.00	22.49	84.57	23.61
100	22.03	95.57	22.09
		100.00	21.41

* 25℃，** 30℃。

资料参见：[1]310，[2]F-32。

表Ⅴ-5-34　最大气泡压力法的校正因子

最大泡压法测定表面张力的公式：

$$\sigma = a^2 g\rho/2 \tag{1}$$

$$a^2 = h\cdot b \tag{2}$$

式中 a 为毛细管常数；g 为重力加速度；ρ 为液相与气相密度之差；h 为 U 型压力计上的压差；b 为气泡底部的全曲率半径。

先令 b 等于毛细管的半径 r，由(2)式求得 a 的一级近似值 a_1，从下表查得与 r/a_1 相应的 r/b 值，得 b 的一级近似值 b_1。再重复得出一系列的近似值 a_1、a_2、a_3、a_4、…、a_n。最后，根据测量精度要求，以 n 级近似值 a_n 由(1)式求算表面张力 σ。

下表的数据为 r/a 从 0.00 至 1.48 时的 r/b 值。

r/a	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08
0.0	1.0000	0.9997	0.9990	0.9977	0.9958
0.1	0.9934	0.9905	0.9870	0.9831	0.9786
0.2	0.9737	0.9682	0.9623	0.9560	0.9492
0.3	0.9419	0.9344	0.9265	0.9182	0.9093
0.4	0.9000	0.8903	0.8802	0.8698	0.8592
0.5	0.8484	0.8374	0.8263	0.8151	0.8037
0.6	0.7920	0.7800	0.7678	0.7554	0.7432
0.8	0.6718	0.6603	0.6492	0.6385	0.6281
1.0	0.5703	0.5616	0.5531	0.5448	0.5368
1.2	0.4928	0.4862	0.4797	0.4733	0.4671
1.4	0.4333	0.4281	0.4231	0.4181	0.4133

资料参见：[1]310。

表 V－5－35　作为吸附质分子的截面积

分　子	t/°C	分子截面积	
		σ/nm^2	$\sigma/Å^2$
氩 Ar	－195，－183	0.138	13.8
氢 H_2	－183～－135	0.121	12.1
氮 N_2	－195	0.162	16.2
氧 O_2	－195，－183	0.136	13.6
正丁烷 C_4H_{10}	0	0.446	44.6
苯 C_6H_6	20	0.430	43.0

资料参见：[1]321。

表 V－5－36　不同温度下水和乙醇的折光率*

t/°C	纯水	99.8%乙醇	t/°C	纯水	99.8%乙醇
14	1.33348		34	1.33136	1.35474
15	1.33341		36	1.330107	1.35390
16	1.33333	1.36210	38	1.33079	1.35306
18	1.33317	1.36129	40	1.33051	1.35222
20	1.33299	1.36048	42	1.33023	1.35138
22	1.33281	1.35967	44	1.32992	1.35054
24	1.33262	1.35885	46	1.32959	1.34969
26	1.33241	1.35803	48	1.32927	1.34885
28	1.33219	1.35721	50	1.32894	1.34800
30	1.33192	1.35639	52	1.32860	1.34715
32	1.33164	1.35557	54	1.32827	1.34629

* 相对于空气；钠光波长 589.3 nm。

资料参见[2]E－368。

表 V－5－37　一些有机化合物的折光率及温度系数

化　合　物		n_D^{15}	n_D^{20}	n_D^{25}	$10^5 \times dn/dt$
四氯化碳	CCl_4	1.4631	1.4603	1.459	－55
三溴甲烷	$CHBr_3$	1.6005			－57
三氯甲烷	$CHCl_3$	1.4486	1.4456		－59
二碘甲烷	CH_2I_2	1.7443			64
甲醇	CH_4O	1.3306	1.3286	1.326	－40
乙醇	C_2H_6O	1.3633	1.3613	1.359	－40

续表

化合物		n_D^{15}	n_D^{20}	n_D^{25}	$10^5\times dn/dt$
丙酮	C_3H_6O	1.3616	1.3591	1.357	-49
正丁酸	$C_4H_8O_2$		1.3980	1.396	
溴苯	C_6H_5Br	1.5625	1.5601	1.557	-48
氯苯	C_6H_5Cl	1.5275	1.5246		-58
碘苯	C_6H_5I	1.6230			-55
苯	C_6H_6	1.5044	1.5011	1.498	-66
正丁酸乙酯	$C_6H_{12}O_2$		1.4000		
甲苯	C_7H_8	1.4999	1.4969	1.4941	-57
甲基环己烷	C_7H_{14}	1.4256	1.4231	1.421	-47
2,2,4-三甲基戊烷	C_8H_{18}		1.3915	1.389	
二硫化碳	CS_2	1.6319	1.6280		-78

资料参见:[1]48,[2]C-42,E-367。

表V-5-38 一些元素和化合物的磁化率

无机物	T/K	质量磁化率		摩尔磁化率	
		①	②	③	④
Ag	296	-0.192[7]	-2.41	-19.5	-2.45
Cu	296	-0.0860	-1.081	-5.46	-0.0686
$CuBr_2$	292.7	3.07	38.6	685.5	8.614
$CuCl_2$	289	8.03	100.9	1080.0	13.57
CuF_2	293	10.3	129	1050.0	13.19
$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$	293	6.5	81.7	1570.0	19.73
$CuSO_4\cdot 5H_2O$	293	5.85	73.5	1460.0	18.35
			74.4[6]		
$FeCl_2\cdot 4H_2O$	293	64.9	816	12900.0	162.1
$FeSO_4\cdot 7H_2O$	293.5	40.28	506.2	11200.0	140.7
H_2O	293	-0.720	-9.05	12.97	0.163
$Hg[Co(CNS)_4]$	293		206.6[6]		
$K_3Fe(CN)_6$	297	6.96	87.5	2290.0	28.78
$K_4Fe(CN)_6$	室温	-0.3739	4.699	-130.0	-1.634
$K_4Fe(CN)_6\cdot 3H_2O$	室温	-0.3739		-172.3	-2.165
$NH_4Fe(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	293	30.1	378	14500[7]	182.2
$(NH_4)_2Fe(SO_2)_2\cdot 6H_2O$	293	31.6	397	12400[7]	155.8
			406[6]		
O_2	293	107.8	1355	3449.0	43.34
Pt	293	35.6	12.20[6]		
$NiCl_2$ 水溶液[8]					

醇	T/K	质量磁化率		摩尔磁化率	
		①	②	③	④
CH_3OH	293	−0.668	−8.39	−21.4	−0.2689
C_2H_5OH	293	−0.728	−9.15	−33.60	−0.4222
C_3H_7OH	293	−0.7518	−9.447	−45.176	−0.5677
$CH_3CH(OH)CH_3$	293	−0.7621	−9.577	−45.794	0.5755
C_4H_9OH	293	−0.7627	−9.584	−56.536	−0.7105
$(C_2H_5)CH(OH)CH_3$	293	−0.7782	−9.779	−57.683	−0.7249
$(CH_3)_3COH$	293	−0.775	−9.74	−57.42	−0.7216
$(CH_3)_2CHCH_2OH$	293	−0.7785	−9.783	−57.704	−0.7251
$C_5H_{11}OH$	293	−0.766	−9.63	−67.5	−0.848
$C_6H_{13}OH$	293	−0.774	−9.73	−79.20	−0.9953
$C_7H_{15}OH$	293	−0.790	−9.93	−91.7	−1.152
$C_8H_{17}OH$	293	−0.7766	−9.759	−102.65	−1.290

① χ_m 单位(CGSM 制)：$10^{-6}cm^3 \cdot g^{-1}$；资料参见：[1]447～455。

② $1cm^3 \cdot kg^{-1}$(SI 质量磁化率) = $(10^3/4\pi)cm^3 \cdot g^{-1}$(CGSM 制质量磁化率)，本栏数据由①按此式换算而得，χ_m 的 SI 单位为 $10^{-9}cm^3 \cdot kg^{-1}$。

③ χ_M 单位(CGSM 制)：$10^{-6}cm^3 \cdot mol^{-1}$；资料参见：[2]E－116～128。

④ 本栏数据参照注②由③换算而得，χ_M 的单位为 $10^{-9}cm^3 \cdot mol^{-1}$。

⑤ 293 K。

⑥ 资料来源：徐光宪，王祥云．物质结构．第二版．北京：高等教育出版社，1987.459

⑦ 日本化学会编．化学便览，基础编．改订 3 版．东京：丸善株式会社，1975.Ⅱ－515

⑧ $\frac{1.26\times10^{-4}}{T}\cdot\frac{y}{100}-9.05\times10^{-9}\left(1-\frac{y}{100}\right)$ 式中 T：热力学温度，y：$NiCl_2$ 质量百分数⑥。

表Ⅴ－5－39　一些液体的介电常数

化合物		介电常数		温度系数	适用温度范围
		20℃	25℃	a 或 α	℃
四氯化碳	CCl_4	2.238	2.228	0.200②	－20～＋60
三氯甲烷	$CHCl_3$	4.806		0.160③	0～50
甲醇	CH_4O	33.62	32.63	0.264③	5～55
乙醇	C_2H_6O		24.35	0.270③	－5～＋70
乙酸甲酯	$C_3H_6O_2$		6.68	2.2 ②	25～40
乙酸乙酯	$C_4H_8O_2$		6.02	1.5 ②	25
1,4－二氧六环	$C_4H_8O_2$		2.209	0.170 ②	20～50
吡啶	C_5H_5N		12.3		
溴苯	C_6H_5Br		5.40	0.115 ③	0～70

续表

化合物		介电常数		温度系数		适用温度范围
		20°C	25°C	a 或 α		°C
氯苯	C_6H_5Cl	5.708	5.621	0.133	③	15～30
硝基苯	$C_6H_5NO_2$	35.74	34.82	0.225	③	10～80
苯	C_6H_6	2.284	2.274	0.200	②	10～60
环己烷	C_6H_{12}	2.023	2.015	0.160	②	10～60
正己烷	C_6H_{14}	1.890		1.55	②	－10～＋50
正己醇	$C_6H_{14}O$		13.3	0.35	③	15～35
二硫化碳	CS_2	2.641		0.268	②	－90～＋130
水	H_2O	80.37	78.54	0.200	③	15～30

① 常压;真空介电常数为 1。

② $a = -10^2 \cdot d\varepsilon/dt$。

③ $\alpha = -10^2 \cdot d(\lg\varepsilon)/dt$。

资料参见:[2]E－49,E－50。

表Ⅴ－5－40　气相中分子的偶极矩

化合物		偶极矩 μ	
		CGS	SI**
四氯化碳	CCl_4	0*	0**
三氯甲烷	$CHCl_3$	1.01	3.37
甲醇	CH_4O	1.70	5.67
乙醛	C_2H_4O	2.69	8.97
乙酸	$C_2H_4O_2$	1.74	5.80
甲酸甲酯	$C_2H_4O_2$	1.77	5.90
乙醇	C_2H_6O	1.69	5.64
乙酸甲酯	$C_3H_4O_2$	1.72	5.74
甲酸乙酯	$C_2H_6O_2$	1.93	6.44
乙酸乙酯	$C_4H_8O_2$	1.78	5.94
溴苯	C_6H_5Br	1.70	5.67
氯苯	C_6H_4Cl	1.69	5.64
硝基苯	$C_6H_8NO_2$	4.22	14.1
水	H_2O	1.85	6.17
氨	NH_3	1.47	4.90
二氧化硫	SO_2	1.6	5.34

* μ 单位 $D = 10^{-18}$ esu·cm。

** μ 单位 10^{-30}C·m;按 1 D＝3.33564 C·m 换算。

资料参见:[1]442,[2]E－58。

附录六 主要符号

符号	意义
A	功;比表面积;吸光度
a	活度;平均吸附量;吸光系数;平均误差
B	转动常数
$\mathbf{B}$	磁感应强度
b	光径长度;碰撞参数
BG	晶体三极管
C	比热容;电容
c_g	气相中溶质的浓度
c_l	液相中溶质的浓度
c	光速;浓度
D	光密度;二极管;扩散系数
D_e	基态电子能量
D_0	分子解离能
D_w	晶体稳压管
d	密度;直径;距离
E	电动势;电场强度;能量
e	电子电荷
F	法拉第常数
f	力;函数;体系自由度
G	吉布斯自由能;电导值
g	重力加速度;朗德因子;简并度
H	焓;体系总能量
$\mathbf{H}$	磁场强度
h	普朗克常量
ΔH	热效应
I	强度;直流电流值;光强;转动惯量
i	交变电流值;电流密度
J	转动量子数;自旋－自旋耦合常数
j	压力梯度校正因子
K	平衡常数;分配系数
k	玻耳兹曼常数;反应速率常数
K_f	摩尔凝固点降低常数
L	电感;阿伏加德罗常数
l	长度;厚度;流量;轨道量子数
M	摩尔质量
$\mathbf{M}$	磁化强度
m	磁量子数;质量摩尔浓度
m_e	电子质量
n	物质的量;折光率;主量子数
P	极化度;功率;反应概率;极化电动势
P_i	概率
p	压强;或然误差;广义动量
Q	热量;配分函数;气体流量
Q_p	恒压过程热
Q_V	恒容过程热
q	电荷量;广义坐标
R	摩尔气体常数;摩尔折射度;电阻;核间距
r	半径;孔半径
S	熵;灵敏度;响应值;表面积
T	热力学温度;透光率;迁移率;动能
t	时间;摄氏温度
$t_{1/2}$	半衰期
U	电势(位)差;内能
u	电泳速度
V	体积;流量
V	伏特
V_g	比孔容积;比保留体积
V_m	以单分子覆盖的吸附质体积
v	振动量子数;线速度;流速反应速率
W	质量;力矩系数
W_c	晶体电子能量
ΔW	半峰宽
x	摩尔分数
Z	原子序数;阻抗
α	电离度;旋光度;极化系数;体膨胀系数
β	线膨胀系数;黏着几率
Γ	吸附量
γ	活度系数
$\gamma_{\pm}$	平均活度系数
δ	差值;厚度;化学位移
ε	介电常数;辐射系数
ε_0	真空电容率;真空介电常数
ε_r	物质的电容率
ζ	电动电势

η	黏度;超电势
θ	角度;接触角;覆盖度
κ	电导率
Λ_m	摩尔电导率
λ	波长;离子摩尔电导率
μ	磁矩;磁导率;折合质量
$\boldsymbol{\mu}$	偶极矩
μ_0	真空磁导率
μ_B	玻尔磁子
μ_m	永久磁矩
ν	频率;动力黏度系数
$\bar{\nu}$	波数
Π	表面压
ρ	密度;电荷密度;电阻率
σ	标准误差;表面自由能(表面张力)
σ_A	分子截面积
τ	时间;弛豫时间
φ	电极电势;角度
χ	磁化率
χ_M	摩尔磁化率
χ_m	质量磁化率
χ_0	摩尔逆磁磁化率
χ_μ	摩尔顺磁磁化率
ω	角速度;角频率

索　　引

E

F

G

H

J

K

L

S

T

W

X

Y

Z